ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. CLUSIUS · C. WAGNER

ABTEILUNG A:
CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



191. BAND HEFT 2 AUGUST 1942

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Alexander Bollett, Eine Laboratoriumspumpe für kleine Fördermengen. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 29. 6. 42.)

Hermann Hartmann, Untersuchungen über die anormale Beweglichkeit des Wasserstoffions in Wasserdioxangemischen. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 27. 6. 42.)

Hermann Hartmann, Über den Wanderungsmechanismus des Wasserstoffions in wässeriger Lösung und sein Verhalten bei Diffusionsprozessen. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 21. 6. 42.)

Maria Brandstätter, Isomorphie und Polymorphie bei Barbitursäurederivaten. (Mit 12 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 1. 7. 42.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. **Bodenstein**, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. **K. Clusius**, München, Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. **C. Wagner**, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

Die Veröffentlichung von Dissertationen in wissenschaftlichen Zeitschriften ist seitens der Fakultäten genehmigungspflichtig. Die erforderliche Genehmigung ist von dem Verfasser der betreffenden Arbeit selbst einzuholen. Wir bitten, sie dem Manuskript beizulegen.

Die Adsorption von Indikatorfarbstoffen an Mizellen von Paraffinkettensalzen.

Von

J. Stauff.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 13. 3. 42.)

Eine Reihe von Farbstoffindikatoren zeigten in wässerigen kolloiden Lösungen von Paraffinkettensalzen (Seifen) durch Änderung ihrer Farbe eine vermeintliche Änderung des p_H der Lösung an, die aber elektrometrisch nicht nachweisbar ist. Bei den Indikatoren Neutralrot und Bromphenolblau konnte durch Lichtabsorptionsmessungen bei einer bestimmten Wellenlänge nachgewiesen werden, daß diese Erscheinung auf einer Adsorption der Farbstoffmoleküle an den Mizellen beruht. Hierdurch wird sowohl die H^+- bzw. OH^--Ionenkonzentration an der Mizellengrenzfläche als auch die Dissoziationskonstante des Indikators derart beeinflußt, daß sich dessen Hydrolysengleichgewicht gegenüber der Lösung verschiebt, womit gleichzeitig die Lichtadsorption verändert wird.

Das Gleichgewicht zwischen den adsorbierten Indikatormolekülen und den H^+- bzw. OH^--Ionen der Lösung wird bemerkenswerterweise durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben.

Die Adsorption des Farbstoffs an den Mizellen gehorcht in dem hier in Frage stehenden Gebiet dem Nernstschen Verteilungssatz. Wegen dieses einfachen Zusammenhangs konnte durch colorimetrische Bestimmung der adsorbierten Indikatormenge erstmalig die Ermittlung der Funktion $c_m = f(c)$ (c_m = stöchiometrische Konzentration der Mizellen, c = Gesamtkonzentration) vorgenommen werden, deren Kenntnis für die Beurteilung des Aggregationsgleichgewichts der Paraffinkettensalze wie auch kolloider Substanzen im allgemeinen unbedingt notwendig ist.

Einleitung.

Seit längerer Zeit ist bekannt, daß wässerige Seifenlösungen ein ausgeprägtes Lösungsvermögen für organische Substanzen besitzen, die sonst in Wasser praktisch unlöslich sind. So beobachtete Hahne[1]), daß sich Benzol in beträchtlichem Maße in Seifenlösungen auflöst, während Lester Smith[2]) fand, daß die Löslichkeit von verschiedenen organischen Substanzen sich durch ein Verteilungsgleichgewicht zwischen den kolloiden Mizellen der Seifenlösungen und dem wässerigen

---

[1]) A. Hahne, Z. dtsch. Öl- u. Fettind. **45** (1925) 245. [2]) E. Lester Smith, J. physic. Chem. **36** (1932) 1672.

Lösungsmittel beruht. Theoretische Überlegungen über die Absorption organischer Moleküle in Seifenmizellen stellte A. S. C. LAWRENCE[1]) an, wonach die Löslichkeit entweder auf Adsorption eventuell vorhandener polarer Gruppen an der geladenen Grenzfläche der Mizellen oder auf Lösung im paraffinartigen Innern der Mizellen oder auf der Überlagerung beider Effekte beruhen soll. Von MC. BAIN[2]) wurde ebenfalls eine gleichgewichtsmäßige Auflösung in Wasser unlöslicher organischer Farbstoffe in Seifenlösungen festgestellt, die auf einer Wechselwirkung mit den Kleinmizellen[3]) beruhten, denn fast gleichzeitig fand G. S. HARTLEY[4]), daß eine merkliche Löslichkeit von Azobenzol in Seifenlösungen bereits bei der „kritischen Konzentration" der Mizellbildung beginnt. Daraus ist ersichtlich, daß sich die Lösungsfähigkeit für organische Substanzen nicht auf die Großmizellen beschränkt, bei denen HESS, PHILIPOFF und KIESSIG[5]) den Einbau von Benzol in die bereits in hohem Maße geordneten Großmizellen röntgenographisch feststellen konnten.

In engem Zusammenhang mit diesen Erscheinungen stehen die Beobachtungen über das Versagen der p_H-Bestimmungsmethode mittels Farbindikatoren in Seifenlösungen. Auf derartige Unstimmigkeiten bei Versuchen, nach dieser Methode p_H-Messungen in Seifenlösungen vorzunehmen, haben A. JARISCH[6]) sowie J. W. MC. BAIN und K. HAY[7]) hingewiesen. LESTER SMITH[8]) beobachtete, daß sogar in Paraffinkettensalzlösungen, die nicht hydrolysieren, gewisse Indikatoren völlig andere p_H-Werte zeigten, als dem durch ein Puffergemisch eingestellten p_H-Wert der Lösung entsprach. Von HARTLEY[9]) wurde systematisch untersucht, mit welchen Indikatoren Schwierigkeiten auftreten. Er fand dabei übereinstimmend einen maßgeblichen Einfluß des Ladungssinnes der Kleinmizellen. Sind die Mizellen positiv geladen — liegt demnach eine Kationseife vor —, so tritt eine scheinbare Verschiebung des durch die gepufferte Indikatorlösung angezeigten p_H-Wertes zu größeren Werten ein. Umgekehrt zeigt eine gepufferte Indikatorlösung eine Verschiebung zu niedrigeren Werten

---

[1]) L. S. C. LAWRENCE, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 815. [2]) J. W. MC. BAIN und M. E. L. MC. BAIN, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1866. [3]) Über den Begriff Klein- und Großmicellen vgl. STAUFF, Kolloid-Z. **89** (1939) 224. [4]) G. S. HARTLEY, J. chem. Soc. London **1938**, 1968. [5]) HESS, Kolloid-Z. 88 (1939) 40. [6]) A. JARISCH, Biochem. Z. **134** (1922) 177. [7]) J. S. MC. BAIN und K. HAY, J. chem. Soc. London **1929**, 589. [8]) E. LESTER SMITH, J. physic. Chem. **36** (1932) 1401, 1672. [9]) G. S. HARTLEY, Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 444.

an, wenn der Lösung negativ geladene Mizellen in Form von Anionseifen zugefügt werden. Es zeigen durchaus nicht sämtliche untersuchten Indikatoren eine Wirkung: Wenn jedoch überhaupt eine Wirkung beobachtet wurde, führte sie immer zu einer Verschiebung in dem angeführten Sinne. Dieses Verhalten wurde von Hartley durch Adsorption des Indikators an der Mizellenoberfläche gedeutet, da der Einfluß einer Adsorption auf die Gleichgewichtsverhältnisse der Indikatoren bereits bei Vorhandensein anderer Kolloide, vornehmlich von Proteinen bekannt war[1]), aber auch nach der Beobachtung von Deutsch[2]) an Pentan—Wasser-Grenzflächen auftreten sollte[3]).

Der Zusammenhang dieser Erscheinungen mit der vorerwähnten Löslichkeit organischer Substanzen besteht nun möglicherweise darin, daß die Indikatoren nicht nur adsorbiert werden, sondern der von Lawrence (loc. cit.) erwähnte Fall einer Überlagerung von Adsorption und Löslichkeit im Mizellinnern eintritt. So wurde auf Grund dieser Annahme von Hartley und Roe[4]) eine Theorie der scheinbaren p_H-Änderung von gepufferten Indikatorlösungen bei Zusatz von Seifenlösungen aufgestellt. Danach dringt ein Molekülteil des betreffenden Indikators in das paraffinartige Innere der Mizelle ein, während der andere, zur Dissoziation befähigte Teil, in die Ionosphäre der Kleinmizelle hineinragt. Durch die Ladung der Mizellengrenzfläche muß die H^+- oder OH^--Ionenkonzentration in der Ionosphäre der Mizelle je nach dem Ladungssinn der Mizelle größer oder kleiner sein als außerhalb der Reichweite der Ionosphäre. Ist die Mizelle z. B. negativ geladen, so sind in der Ionosphäre der Mizelle mehr H-Ionen als in der übrigen Lösung und ein adsorbierter Indikator müßte eine p_H-Verschiebung nach „sauer“ anzeigen. Dies steht in der Tat in Übereinstimmung mit der Beobachtung. Hartley und Roe haben nun umgekehrt die Änderung des p_H-Wertes in der Ionosphäre der Mizelle rechnerisch mit dem ζ-Potential der Mizelle in Beziehung

[1]) Vgl. z. B. Soerensen, Biochem. Z. **21** (1929) 215. [2]) Deutsch, Z. physik. Chem. **136** (1928) 353. [3]) Die Empfindlichkeit der Indikatoren gegen kolloide Adsorbentien erklärt Hartley durch die Art der Dissoziation der Indikatoren. Nur dann, wenn bei der Dissoziation aus ungeladenem Molekül ein geladenes Ion, oder aus einem positiv geladenen ein negatives Ion oder umgekehrt entsteht, zeigt sich eine Adsorptionswirkung. Bei Indikatoren, deren Ladungssinn bei der — meist mehrstufigen — Dissoziation gleichbleibt, wird keine Wirkung beobachtet. [4]) G. S. Hartley und J. W. Roe, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 101.

gesetzt und daraus die Beweglichkeiten der Mizellen berechnet, wobei sie die Übereinstimmung mit den direkt bestimmten Beweglichkeiten als Beweis für ihre Theorie ansehen.

Die vorliegende Untersuchung hat nun weitere Stützen für die Theorie ergeben, doch war dies nicht der eigentliche Zweck dieser Arbeit.

Auf Grund von Ergebnissen einer Untersuchung von NEITZERT[1]) über den Einfluß von Seifensubstanzen auf die Lichtabsorption von Neutralrot bei konstantem p_H, hatte es den Anschein, als ob die Wechselwirkung zwischen Mizellen und Indikatorfarbstoff nicht nur ein einfach zu handhabendes Mittel darstellte, um die Anwesenheit von Mizellen in den Lösungen nachzuweisen, sondern darüber hinaus zu einer Methode führte, die absolute Menge der Mizellen festzustellen.

Einen Einblick in die Natur des Gleichgewichts zwischen Einzelionen und Mizellen in Seifenlösungen zu erhalten ist bislang noch nicht gelungen. Es wäre hierzu erforderlich, die Mengen an kolloiden Mizellen und Einzelionen bzw. -molekülen wirklich quantitativ in Abhängigkeit von der Konzentration zu verfolgen[2]). Es fehlt vor allem an einer genauen Kenntnis der Funktion $c_m = f(c)$, die die stöchiometrische Mizellenkonzentration c_m als abhängige Veränderliche der Gesamtkonzentration beschreibt. Wenn es gelingt, diese Funktion aufzufinden, können weitergehende Aussagen über die Gleichgewichtsverhältnisse der Seifenlösungen in bezug auf Art, Lage, Temperaturabhängigkeit usw. gemacht werden, als es bisher möglich war. Man hätte sogar ein Mittel, die grundsätzliche Frage des Gleichgewichts kolloider Systeme aufzuklären.

Um auf Grund der besprochenen Erscheinungen eine leistungsfähige Meßmethode auszuarbeiten ist es unumgänglich, die Art der Wechselwirkung zwischen Mizellen und einem in bezug auf die p_H-Verschiebung wirksamen Indikator näher zu untersuchen. Hierzu gehört sowohl die Aufklärung der Frage, ob Adsorption oder Verteilungsgleichgewicht zwischen Indikator und Mizelle herrscht, als auch das Auffinden einer Beziehung zwischen Menge der Mizellen und einer leicht bestimmbaren Meßgröße.

Als Meßgröße, auf der alle weiteren Berechnungen aufgebaut wurden, schien nun die Änderung der Lichtabsorption einer ge-

---

[1]) K. NEITZERT, D 30 (1941). [2]) Vgl. den 1. und 2. Teil der „Gleichgewichte". J. STAUFF, Z. physik. Chem. (A) **183** (1938) 55; **185** (1939) 45.

pufferten Indikatorlösung, die bei Zusatz von Paraffinkettensalzen auftritt, besonders geeignet. Daher mußte zunächst die Abhängigkeit dieses Farbumschlags von verschiedenen Faktoren, wie Paraffinkettensalz- und Indikatorkonzentration, Ionenstärke, p_H und Temperatur genau festgestellt werden.

Meßprinzip.

Die quantitative p_H-Messung mittels Farbindikatoren beruht bekanntlich darauf, daß man entweder den dissoziierten oder den undissoziierten Anteil des Indikator-H-Ionengleichgewichts festzustellen versucht. Dies geschieht vornehmlich durch Messung der Lichtabsorption der Indikatorlösung, entweder durch Vergleichsmessungen oder durch Messung der Absorption monochromatischen Lichtes, das von der einen tautomeren Form des Indikators vorwiegend absorbiert wird. Bei Kenntnis des Extinktionskoeffizienten der betreffenden Form für die entsprechende Wellenlänge ist dann die Bestimmung des dissoziierten und undissoziierten Anteils des Indikators und damit des p_H-Wertes leicht möglich. Die Farbänderung, die beim Zusatz von Paraffinkettensalz (für Paraffinkettensalz soll im folgenden immer das Symbol *Pz* verwendet werden) zu geeignet gepufferten Indikatorlösungen auftritt, muß nun irgendwie mit der Veränderung des Anteils einer bestimmten tautomeren Form des Farbstoffs zusammenhängen. Es wurde daher genau wie bei der colorimetrischen p_H-Bestimmung eine Versuchsanordnung getroffen, die die Bestimmung dieses Anteils durch Messung der Lichtabsorption zum Ziel hat.

Als Indikatoren wurden Neutralrot und Bromphenolblau verwendet, deren eine tautomere Form (das Farbstoffion) nach W. Brode[1]) ein Absorptionsmaximum in der Nähe der grünen *Hg*-Linie besitzt, die zur Messung sehr geeignet und bequem herstellbar ist. Da die Messungen jedoch bei 40° ausgeführt werden sollten, wurden die Extinktionskoeffizienten dreier *Hg*-Linien für die beiden Formen der Indikatoren neu bestimmt, wie Tabelle 1 zeigt.

Die Extinktionskoeffizienten der Formen des Bromphenolblaus zeigen bei allen Wellenlängen so starke Unterschiede, daß bei der Messung die Absorption jeweils der einen Form ohne weiteres vernachlässigbar ist. — Entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz ist $\log J_0/J = E$, worin J und J_0 die Intensitäten des durchgelassenen

[1]) W. R. Brode, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 581.

Tabelle 1.
Extinktionskoeffizienten des Neutralrots und Bromphenolblaus bei 40°.

		436 mμ	546 mμ	578 mμ
Neutralrot	dissoziiert ($p_H < 2$)	1610	11280	6300
	undissoziiert ($p_H > 12$)	6600	1189	416
Bromphenolblau	dissoziiert ($p_H > 12$)	800	25600	51200
	undissoziiert ($p_H < 2$)	23300	1200	1200

Lichtes von Lösung und Lösungsmittel und E die Extinktion bedeuten. Bei 546 mμ und bei 578 mμ ist die Extinktion des Bromphenolblaus direkt der Konzentration der dissoziierten Form, bei 578 mμ der Konzentration der undissoziierten Form proportional (Fehler maximal 2%).

Beim Neutralrot ist dies bei keiner Wellenlänge der Fall, es ist aber ohne weiteres möglich, die Extinktion beispielsweise der undissoziierten Form bei Bestimmung der dissoziierten rechnerisch zu berücksichtigen, wie es in der Diskussion durchgeführt wird.

Nimmt man nun an, daß der Indikatorfarbstoff zum Bruchteil β mit den Mizellen in Wechselwirkung tritt, dann verbleiben $1-\beta$-Anteile des Farbstoffs in der Lösung. Befindet sich sämtlicher vorhandene Farbstoff einer beliebigen Lösung in Wechselwirkung mit den Mizellen ($\beta=1$), so wird eine mit E_∞ bezeichnete Extinktion gemessen. Liegt dagegen die reine Lösung ohne Paraffinkettensalz vor ($\beta=0$), so wird die Größe E_L gemessen. Hat β einen Wert zwischen 0 und 1, so erhält man entsprechend dem Beerschen Gesetz:

$$E=\beta E_\infty+(1-\beta)E_L. \tag{1}$$

Subtrahiert man von beiden Seiten dieser Gleichung die Größe E_∞, so erhält man:

$$\Delta E=\beta(E_\infty-E_L)\equiv\beta\,\Delta E_\infty. \tag{2}$$

Wegen des einfachen Zusammenhanges dieses Ausdrucks mit β wurde die experimentelle Durchführung der Messungen auf die Bestimmung von ΔE eingerichtet, was einfach durch photometrischen Vergleich zweier gepufferter Indikatorlösungen mit und ohne Paraffinkettensalz möglich ist.

Die Wirkung des Zusatzes von *Pz* äußert sich in einer scheinbaren p_H-Änderung um 1·5 bis 2·0 Einheiten, daher müssen die Ausgangslösungen der Indikatoren so gepuffert werden, daß man sich je nach dem Ladungssinn der Mizellen an der oberen oder an der unteren Grenze des Umschlaggebietes des Indikators befindet.

Experimentelles.

Die Messung der Größe ΔE wurde mit den Indikatoren Neutralrot und Bromphenolblau in Lösungen von octyl-, decyl-, dodecyl-, tetradecyl- und hexadecylschwefelsaurem *Na*, *Na*-Palmitat und Dodecylpyridiniumbromid, letzteres nur qualitativ, in Pufferlösungen verschiedener p_H-Werte und Ionenstärken vorgenommen.

Als Meßinstrument diente ein PULFRICH-Photometer von Zeiß. Da die Versuche wegen der beschränkten Löslichkeit verschiedener Paraffinkettensalze bei höheren Temperaturen durchgeführt werden mußten, war die Verwendung von zwei besonderen Heizmänteln für die Küvetten notwendig. Diese Heizmäntel umschlossen die Küvetten von allen Seiten und wurden mit Wasser gespeist, das mittels eines Ultrathermostaten nach HOEPPLER auf $\pm 0{\cdot}1^\circ$ konstant gehalten wurde.

Schwach gepufferte Lösungen, die sehr empfindlich gegen Luftkohlensäure waren, wurden in einer besonderen Küvette untersucht, die Zylinderform und zwei plane Stirnwände besaß (Schott, Jena). Der Einfüllstutzen war mit einer Schliffkappe verschlossen, die ein durchgeschmolzenes bis auf den Boden reichendes Glasrohr und ein eingeschmolzenes Natronkalkrohr besaß. Mittels Schliffverbindungen konnten in diese Küvette alle kohlensäureempfindlichen Lösungen eingefüllt werden, ohne daß sie mit Luft in Berührung kamen. Die Küvette selbst befand sich in einem von temperaturkonstantem Wasser umspülten Metallmantel.

Herstellung der Lösungen.

Das verwendete Neutralrot und Bromphenolblau (E. Merck, Darmstadt) wurde zur Reinigung aus einem Alkohol—Wasser-Gemisch umkristallisiert. Die Indikatorvorratslösungen wurden wie folgt hergestellt: 0·287 g Neutralrot wurden auf dem Wasserbad in 25 cm^3 Alkohol gelöst, 250 cm^3 Wasser zugefügt, noch einige Zeit zur Vertreibung des Alkohols erhitzt und auf etwas weniger als 1 Liter mit Wasser verdünnt. Nach Erkalten wurde genau auf 1 Liter aufgefüllt.

Die Bromphenolblaulösung wurde nach der Vorschrift von AMIS und LA MER[1]) durch Auflösen des *Na*-Salzes in 1 Liter Wasser hergestellt. Die Vorratslösung war $2 \cdot 10^{-5}$ mol.

---

[1]) E. S. AMIS und V. K. LA MER, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 905.

Die Paraffinkettensalzlösungen wurden durch Einwaage der reinen trockenen Substanzen (Böhme, Fettchemie) hergestellt.

Als Pufferlösungen dienten Phosphatgemische, HCl-Glykokoll- und $NaOH$-Glykokoll-Gemische nach SOERENSEN, sowie Essigsäure-Na-Acetat-Gemische, deren p_H-Werte elektrometrisch kontrolliert wurden. Einige Lösungen enthielten Na_2CO_3, $NaHCO_3$ und carbonatfreie $NaOH$ zur Einstellung eines bestimmten p_H-Wertes bei möglichst geringer Ionenstärke.

Zur Herstellung der Lösung wurde zum Teil mit Permanganat und $BaCO_3$ destilliertes Leitfähigkeitswasser oder CO_2-freies destilliertes Wasser verwendet.

Um verschiedene Pz-Konzentrationen herstellen zu können, ohne daß sich dabei die Indikator- oder Pufferkonzentration ändert, wurde zunächst ein „Lösungsmittel“ in größerer Menge hergestellt, welches eine bestimmte Menge Indikator- und die zur Herstellung eines bestimmten p_H-Wertes vorgeschriebenen Puffersubstanzen enthielt. In diesem „Lösungsmittel“ wurde dann die eingewogene Menge Pz aufgelöst; sie wurde als „Lösung“ bezeichnet. Durch Zusammengeben verschiedener Volumina von „Lösung“ und „Lösungsmittel“ können nun leicht alle gewünschten Pz-Konzentrationen ohne Änderung der Indikator- oder Pufferkonzentration hergestellt werden.

Zum Abmessen dienten bei der Untersuchung gut gepufferter, bei Zimmertemperatur nicht auskristallisierender Lösungen gewöhnliche Büretten, bei kohlensäureempfindlichen Lösungen mußten jedoch besonders konstruierte Pipetten mit zwei Marken verwendet werden, die am oberen Ende Natronkalkröhren, am unteren einen Normalschliff besaßen und damit direkt auf einen entsprechenden Schliff der Vorratsgefäße und der Küvetteneinfüllung aufgesetzt werden konnten. Bei einigen Lösungen, die bei Zimmertemperatur auskristallisierten, wurde eine solche Pipette mit einem von temperaturkonstantem Wasser (40°) durchflossenen gläsernen Heizmantel benutzt.

Vor der Photometrierung wurden sämtliche Lösungen längere Zeit (30 bis 60 Minuten) im Ultrathermostaten auf die Meßtemperatur gebracht. Nach Einbringen in die Küvette wurde nochmals einige Zeit bis zur Messung gewartet.

Als Vergleichslösung bei der Photometrierung diente das jeweilige „Lösungsmittel“, mit der die Lösung hergestellt war. Dessen Extinktionswert wurde vorher, um konstante Fehler auszugleichen, gegen

reines Wasser korrigiert. Bringt man nun in die zweite Küvette des Photometers die zu untersuchende Lösung, so kann man direkt die gesuchte Extinktionsdifferenz $\Delta E = E - E_L$ ablesen. Jede Ablesung wurde zehnmal vorgenommen und daraus das Mittel genommen. Von allen Lösungen wurden zwei, von den meisten sogar drei und von einigen vier Meßreihen mit Lösungen verschiedener Herstellung vorgenommen.

Ergebnisse.

Die Ursache der Extinktionsänderung in den Farbstofflösungen bei Zusatz von Paraffinkettensalz beruht zweifellos auf einer Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Mizelle, wie eingangs ausführlich dargelegt wurde. Die Richtigkeit dieser Auffassung konnten HARTLEY und ROE (loc. cit.) dadurch erhärten, daß Indikatoren wie *p*-Nitrophenol, welche nachweisbar nicht von den Mizellen aufgenommen werden, keine oder nur geringfügige p_H-Änderungen der Lösungen anzeigten. Dies ergibt sich auch aus p_H-Messungen mittels einer Glaselektrode[1]), von denen ein Beispiel in Tabelle 2 mitgeteilt wird.

Tabelle 2. Phosphatpuffergemisch. $T = 20°$ C.

Na-Decylsulfat-Konzentration	mV	p_H
0·00	338	7·92
0·024	338	7·92
0·1	338	7·92

Eine Änderung der p_H-Lösung bei Zusatz von Paraffinkettensalz wird nicht beobachtet.

Ein weiterer Beweispunkt ist die Abhängigkeit des Farbumschlages von der Konzentration des Paraffinkettensalzes. Der Beginn der Extinktionsänderung liegt etwa in dem gleichen Gebiet, in welchem die Mizellenbildung beginnt, wie man durch Vergleich der Kurven in Abb. 2 und 6 und anderweitigen Ergebnissen, beispielsweise der Leitfähigkeitskurven von LOTTERMOSER und PÜSCHEL[2]), leicht feststellt, wobei allerdings nur die Kurven mit geringer ionaler Konzentration herangezogen werden dürfen.

Die Abhängigkeit der Extinktionsänderung ΔE bei hohen *Pz*-Konzentrationen von der Farbstoffkonzentration c_f ergibt eine gerade

---

[1]) Ultra-Ionograph nach WULFF-KORDATZKI. [2]) LOTTERMOSER und PÜSCHEL, Kolloid-Z. 63 (1933) 175.

Linie, wenn man sich auf nicht zu hohe Konzentrationsgebiete beschränkt, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist.

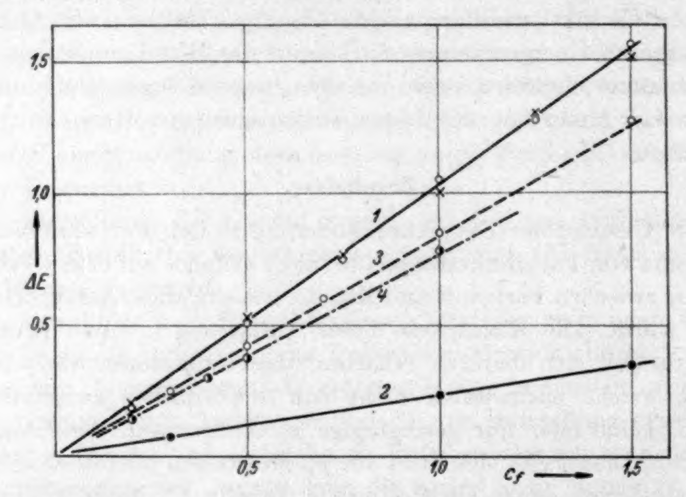


Abb. 1. Abhängigkeit des Extinktionsunterschiedes ΔE von der Farbstoffkonzentration c_f. (1) und (2): Neutralrot bei verschiedener *Pz*-Konzentration. (3) und (4): Bromphenolblau, bei gleicher *Pz*-Konzentration aber verschiedener Ionenstärke.

Die Abhängigkeit der Größe ΔE des Neutralrots von der *Pz*-Konzentration *C* zeigt Abb. 2 am Beispiel des *Na*-Dodecylsulfats. Nach einem, vor allem bei Seifen höherer *C*-Atomzahl steilen Anstieg strebt ΔE asymptotisch einem Grenzwert ΔE_∞ zu. Das Auftreten

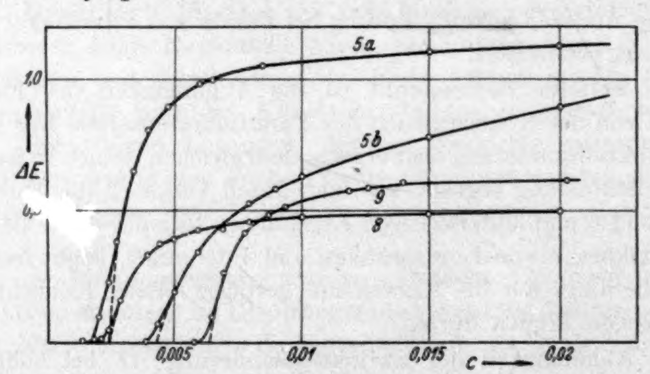


Abb. 2. ΔE in Abhängigkeit von der *Pz*-Konzentration. (Die Bezifferung der Kurven entspricht den Nummern der Tabellen.) 5a und 8 entsprechen verschiedenem p_H, aber gleicher Ionenstärke; 8 und 9 entsprechen gleichem p_H, aber verschiedener Ionenstärke.

dieses Grenzwertes ist nur verständlich, wenn man annimmt, daß bei genügend hoher Mizellenkonzentration der gesamte vorhandene Farbstoff von den Mizellen aufgenommen wird.

Die Kurven 5a und 8 der Abb. 2 sind bei gleicher ionaler Konzentration, aber verschiedenen p_H und verschiedenen c_f aufgenommen (sie sind nach den Werten der Tabelle 5a und 8 gezeichnet), während die Kurve 9 das gleiche p_H wie Kurve 8 hat, aber bei geringen ionalen Konzentrationen (0·001 mol.) gewonnen worden ist. Verschiedene p_H-Werte bedingen zwar einen verschiedenen Grenzwert ΔE_∞, die Kurven selbst sind aber durch einen Faktor und Berücksichtigung von c_f zur Deckung zu bringen. Bei veränderter Ionenstärke verschiebt sich sowohl der Kurvenbeginn als auch $\Delta \Sigma_\infty$. Kurve 4 stellt den Verlauf von ΔE des Bromphenolblaus in Abhängigkeit von c dar.

In den Tabellen 3 bis 9 sind nun die gesamten Versuchsergebnisse niedergelegt, die Werte für ΔE sind Mittelwerte aus zwei bis fünf Versuchsreihen. Die p_H-Werte sind mit der Glaselektrode gemessen. Auf die Bedeutung der drei letzten Kolonnen soll in der Diskussion näher eingegangen werden.

Um einen weiteren Einblick in die vorliegenden Verhältnisse zu gewinnen, ist es unerläßlich, der Ursache des Farbumschlags bei der Aufnahme des Farbstoffs in die Mizellen nachzugehen. Man erhält diesen Einblick durch die aus den Versuchen gewonnenen Kenntnisse der Abhängigkeit von ΔE_∞ vom p_H, der Ionenstärke und Art des Paraffinkettensalzes.

Tabelle 3. *Na*-Octylsulfat. $T = 40°$ C.

a)

Neutralrot. $c_f = 1·95 \cdot 10^{-4}$. $^1/_{15}$ norm. Phosphatpuffer. $p_H = 7·92$ (bezogen auf $d = 5$ cm). $E_\infty = 9·65$ (korr.).

c	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta E_\infty}$	ξ	$\frac{\Delta \xi}{\Delta c}$
0·20	9·15	0·88	7·33	—
0·18	8·85	0·855	5·85	72·5
0·15	8·20	0·79	3·7	71·8
0·12	6·20	0·60	1·5	73·4
0·10	2·50	0·24	0·33	58·5
0·095	1·40	0·135	0·156	34·8
0·090	1·0	0·09	0·11	9
0·085	0·7	0·07	0·073	7·4
0·080	0·65	0·06	0·007	6·7
0·060	0·33	0·03	0·003	0·8
0·040	0·08	0·007	0·0007	0
0·020	0·00	—	—	—

b)

Bromphenolblau. $c_f = 1 \cdot 10^{-5}$. 0'005 *Na*-Acetat + 0'005 Essigsäure. $p_H = 4'62$ (bezogen auf $d = 5$ cm). $E_\infty = 0'64$ (korr.).

c	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta E_\infty}$	ξ	$\frac{\Delta \xi}{\Delta c}$
0'25	0'48	0'75	3'0	—
0'22	0'44	0'69	2'2	26'5
0'20	0'41	0'64	1'8	20
0'18	0'36	0'56	1'3	25
0'15	0'27	0'42	0'73	19
0'14	0'24	0'38	0'51	22
0'125	0'12	0'19	0'25	17
0'10	0'05	0'08	0'082	7
0'08	0'02	0'03	0'03	2'6
0'05	0'01	0'015	0'015	—
0'03	0'00	—	—	—

Tabelle 4. *Na*-Decylsulfat. $T = 40°$ C.

a)

$\lambda = 546$ mμ. Neutralrot. $c_f = 3'96 \cdot 10^{-5}$. $^1/_{15}$ norm. Phosphatpuffer. $p_H = 7'92$. $d = 5$ cm. $E_\infty = 2'115$ (korr.).

c	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta E_\infty}$	ξ	$\frac{\Delta \xi}{\Delta E}$
0'04	2'03	0'96	24	
0'03	1'98	0'936	14'5	950
0'02	1'77	0'835	5'0	950
0'010	1'59	0'76	3'20	900
0'015	1'03	0'49	0'96	750
0'0145	0'87	0'41	0'70	520
0'0140	0'63	0'30	0'42	560
0'0135	0'58	0'27	0'35	140
0'0130	0'06	0'03	0'03	—
0'010	0'03	0'014	0'014	—
0'005	0'00	—	—	—

b)

$\lambda = 578$ mμ. Bromphenolblau. $c_f = 1 \cdot 10^{-5}$. 0'005 *Na*-Acetat + 0'005 Essigsäure. $d = 2'00$ cm. $p_H = 4'62$. $E_\infty = 0'90$.

c	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta E_\infty}$	ξ	$\frac{\Delta \xi}{\Delta c}$
0'1	0'59	0'66	1'90	—
0'09	0'55	0'61	1'55	35
0'075	0'50	0'55	1'15	23'5
0'06	0'39	0'43	0'70	26'5
0'05	0'28	0'31	0'43	27
0'04	0'16	0'18	0'20	23
0'35	0'10	0'11	0'12	16
0'325	0'07	0'08	0'087	13
0'30	0'02	0'02	0'02	—
0'275	0'0	0	—	—

Tabelle 5. Na-Dodecylsulfat. $T = 40°$ C.

a)

$\lambda = 546$ mμ. Neutralrot. $c_f = 7{\cdot}34 \cdot 10^{-5}$. $^1/_{15}$ norm. Phosphatpuffer. $p_H = 7{\cdot}92$. $d = 2{\cdot}00$ cm. $E_\infty = 1{\cdot}19$.

c	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta E_\infty}$	ξ	$\frac{\Delta \xi}{\Delta c}$
0·1	1·10	—	—	—
0·05	1·17	0·98	50	—
0·0085	1·06	0·89	8·1	$1{\cdot}43 \cdot 10^3$
0·0065	1·00	0·84	5·25	$1{\cdot}43 \cdot 10^3$
0·0060	0·98	0·82	4·55	1·40
0·0050	0·90	0·76	3·20	1·35
0·0040	0·81	0·68	2·0	1·20
0·0028	0·38	0·27	0·40	1·33
0·0025	0·23	0·17	0·21	0·4
0·0022	0·10	0·07	0·07	0·4
0·0020	0·00	0·00	—	—

b)

$\lambda = 578$ mμ. Bromphenolblau. $c_f = 2 \cdot 10^{-5}$. $^1/_{15}$ norm. Phosphat. $p_H = 4{\cdot}8$. $d = 2{\cdot}00$ cm. $E_\infty = 1{\cdot}00$ (korr.).

c	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta E_\infty}$	ξ	$\frac{\Delta \xi}{\Delta c}$
0·05	0·99	—	—	—
0·02	0·80	0·80	4·0	—
0·01	0·63	0·63	1·75	$2{\cdot}3 \cdot 10^2$
0·009	0·58	0·58	1·4	3·0
0·008	0·53	0·53	1·05	3·5
0·007	0·43	0·43	0·75	3·0
0·006	0·35	0·35	0·47	2·8
0·005	0·20	0·20	0·25	2·2
0·004	0·00	—	—	—

Tabelle 6. Na-Tetradecylsulfat. $T = 40°$ C.

$\lambda = 546$ mμ. Neutralrot. $c_f = 2{\cdot}41 \cdot 10^{-5}$. $^1/_{15}$ norm. Phosphatpuffer. $p_H = 7{\cdot}92$. $d = 5{\cdot}00$ cm. $E_\infty = 1{\cdot}325$ (korr.).

c	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta E_\infty}$	ξ	$\frac{\Delta \xi}{\Delta c}$
0·005	1·14	0·90	9·0	—
0·004	1·10	0·87	6·7	$2{\cdot}3 \cdot 10^3$
0·003	1·06	0·83	5·0	1·7
0·0029	1·00	0·79	3·7	2·6
0·0020	0·93	0·73	2·7	2·0
0·0015	0·85	0·67	2·0	1·4
0·0010	0·67	0·53	1·05	1·9
0·0005	0·20	0·157	0·15	1·8
0·00025	0·04	0·03	0·03	0·24

Tabelle 7. *Na*-Hexadecylsulfat. $T = 60°$ C.
$\lambda = 546$ mμ. Neutralrot. $c_f = 1{\cdot}95 \cdot 10^{-5}$. $^1/_{15}$ norm. Phosphatpuffer. $p_H = 7{\cdot}92$.
$d = 5{\cdot}00$ cm. $E_\infty = 2{\cdot}18$.

c	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta E_\infty}$	ξ	$\frac{\Delta \xi}{\Delta c}$
0·005	2·00	0·92	11·5	—
0·004	1·96	0·90	9·0	$2{\cdot}5 \cdot 10^3$
0·003	1·90	0·87	6·7	2·3
0·002	1·79	0·80	4·0	2·7
0·0015	1·63	0·75	3·0	2·0
0·001	1·38	0·64	1·84	2·5
0·000715	1·11	0·51	1·05	2·5
0·0005	0·90	0·41	0·70	1·75
0·00025	0·53	0·245	0·33	1·4
0·0001	0·17	0·078	0·085	1·6
0·00005	0·10	0·046	0·047	0·8

Tabelle 8. *Na*-Dodecylsulfat. $T = 40°$ C.
$\lambda = 546$ mμ. Neutralrot. $c_f = 1{\cdot}48 \cdot 10^{-4}$. $^1/_{15}$ norm. *NaOH*-Glykokoll. $p_H = 9{\cdot}6$.
$d = 2{\cdot}00$ cm. $E_\infty = 0{\cdot}527$ (korr.).

c	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta E_\infty}$	ξ	$\frac{\Delta \xi}{\Delta c}$
0·01	0·48	0·91	10·0	—
0·008	0·46	0·88	7·33	$1{\cdot}45 \cdot 10^{+3}$
0·006	0·43	0·82	4·6	1·15
0·005	0·39	0·76	3·2	1·4
0·0045	0·38	0·72	2·6	1·2
0·004	0·34	0·65	1·9	1·4
0·003	0·16	0·31	0·5	1·4
0·0025	0·05	0·05	0·032	0·3
0·00225	0·01	0·01	0·001	—
0·002	0·00	—	—	—

Tabelle 9. *Na*-Dodecylsulfat. $T = 40°$ C.
$\lambda = 546$ mμ. Neutralrot. $c_f = 1{\cdot}72 \cdot 10^{-4}$. $1{\cdot}10^{-4}$ $NaOH + Na_2CO_3$. $p_H = 9{\cdot}5$.
$d = 3{\cdot}07$ cm. $E_\infty \doteq 0{\cdot}67$.

c	ΔE	$\frac{\Delta E}{\Delta E_\infty}$	ξ	$\frac{\Delta \xi}{\Delta c}$
0·05	0·67	—	—	—
0·0176	0·63	0·94 · 5	18	—
0·014	0·61	0·91	10	$1{\cdot}32 \cdot 10^{+3}$
0·0126	0·59	0·89	8·1	1·36
0·0119	0·58	0·88	7·2	1·28
0·0094	0·52	0·79	3·7	1·45
0·00875	0·49	0·74	2·9	1·36
0·0078	0·41	0·61	1·60	1·33
0·0070	0·27	0·40	0·7	1·10
0·00654	0·10	0·15	0·17	—
0·0058	0·00	—	—	—

Wenn ΔE_∞ den Wert darstellt, bei welchem praktisch alle Farbstoffmoleküle von den Mizellen aufgenommen worden sind, so können etwaige Änderungen von ΔE_∞ durch äußere Einflüsse nicht auf einer Beeinflussung des Mizelle-Indikatorgleichgewichts beruhen. Sie müssen vielmehr von einer Verschiebung des Gleichgewichts zwischen den beiden tautomeren Formen des Indikators herrühren.

Die Ergebnisse der Abhängigkeit der ΔE_∞-Werte vom p_H sind besonders aufschlußreich, da sie die Richtigkeit der von HARTLEY

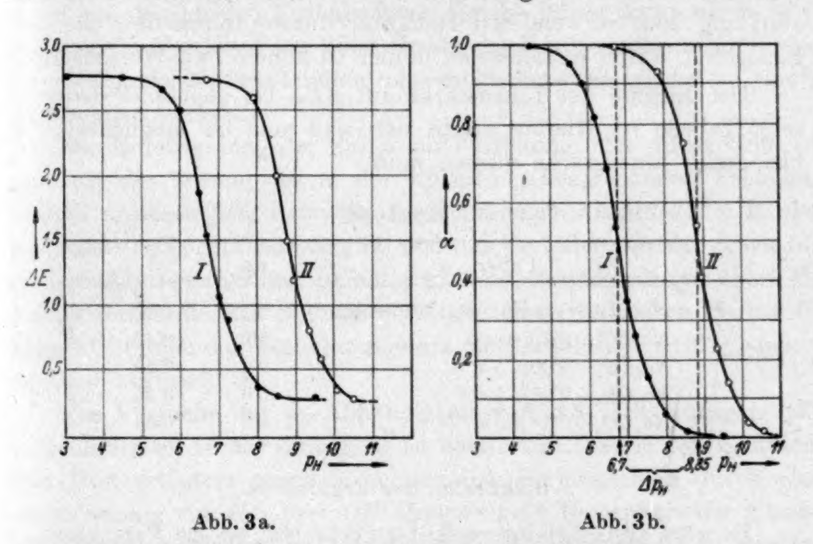


Abb. 3a. Abb. 3b.

Abb. 3a. Abhängigkeit von ΔE_∞ vom p_H. Kurve I: Neutralrot ohne *Pz*. Kurve II: Neutralrot in 0·1 *Na*-Dodecylsulfat. ($c_f = 0{\cdot}482 \cdot 10^{-4}$, $d = 5{\cdot}00$ cm.)

Abb. 3b. Abhängigkeit des Dissoziationsgrades α vom p_H. Kurve I: Neutralrot ohne *Pz*. Kurve II: Neutralrot in 0·1 *Na*-Dodecylsulfat.

und ROE aufgestellten Theorie deutlich erweisen. Die bei gleicher ionaler (*Na*-Ionen) Konzentration (Glykokoll-*NaOH*-*NaCl*-Gemische nach SOERENSEN) gemessenen Werte für ΔE_∞ zeigen eine Abhängigkeit vom p_H (Abb. 3a). Diese Kurve I unterscheidet sich von der Extinktions-p_H-Kurve des gewöhnlichen Neutralrots (Kurve II) nur durch die Lage des Wendepunktes. Rechnet man mittels der bekannten Extinktionskoeffizienten (Tabelle 1) den Anteil der roten tautomeren Form des Neutralrots nach einer für colorimetrische p_H-Bestimmungen üblichen Formel aus, so erhält man die Kurven I und II der Abb. 3b.

Diese beiden Kurven lassen sich durch Parallelverschiebung vollständig zur Deckung bringen.

Im Gegensatz zu der Beobachtung von HARTLEY[1]) wurde festgestellt, daß Bromphenolblau ebenfalls durch Anionseifen beeinflußt wird, wenn es geeignet gepuffert wird. Der entgegengesetzte Effekt tritt bei Anwendung von Kationseifen auf, wie in einem Versuch mit Dodecylpyridiniumchlorid festgestellt wurde[2]). Beachtenswert für die Deutung dieser Effekte ist, daß die scheinbare p_H-Verschiebung unabhängig vom verwendeten Indikator durch Anionseifen immer zu geringeren, durch Kationseifen immer zu höheren p_H-Werten erfolgt.

Der Einfluß der Ionenstärke auf ΔE_∞ bei gleichbleibendem p_H zeigt Tabelle 10. Hieraus ergibt sich, daß man bei möglichst gleichbleibender Ionenstärke messen muß.

Tabelle 10.

Puffer	p_H	E
$NaOH$-Glykokoll-$NaCl$, 0·1 norm.	9·5	0·29
Na_2CO_3, 0·001 norm.	9·6	0·43
Na_2CO_3 + 0·005 $NaCl$	9·6	0·40
Na_2CO_3 + 0·01 $NaCl$	9·6	0·36
Na_2CO_3 + 0·1 $NaCl$	9·5	0·29

Diskussion der Ergebnisse.

Es wäre zunächst interessant zu erfahren, ob die Versuchsergebnisse die Frage des Mechanismus der Aufnahme der Farbstoffmoleküle in die Mizellen aufklären können. Hierbei handelt es sich um die Frage, ob der Farbstoff einfach an der Oberfläche der Mizelle adsorbiert wird, ob er völlig im Innern der Mizelle aufgelöst wird, oder ob er nur zum Teil in die Mizelle eindringt und zum anderen Teil in der Mizellenoberfläche verbleibt.

Aus der Proportionalität der Größe ΔE zu der Farbstoffkonzentration bei niederem c_f kann aber nicht ohne weiteres auf die Art der Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Mizellen geschlossen werden. Obwohl diese Proportionalität theoretisch auf ein NERNSTsches Ver-

[1]) G. S. HARTLEY, loc. cit. [2]) Der Effekt ist genau wie bei den neutralen Paraffinkettensalzen bei den hydrolysierenden Seifen wie den gewöhnlichen Seifen zu beobachten. Von einer Heranziehung dieser Stoffe zur Untersuchung wurde jedoch wegen der die Verhältnisse komplizierenden Hydrolyse abgesehen.

teilungsgleichgewicht (vgl. weiter unten) hindeutet, ergibt sich doch beim Vorliegen eines Adsorptionsgleichgewichts unter der Voraussetzung geringer Farbstoffkonzentrationen ebenfalls eine Proportionalität.

Wenn nun bei größeren c_f eine Abweichung von der Geradlinigkeit der Kurve beobachtet wird, so ist dies andererseits auch kein direkter Beweis für das Vorliegen eines Adsorptionsmechanismus, denn gerade bei hohen Konzentrationen entfernt man sich immer mehr von den idealen Verhältnissen, für die ja der Nernstsche Verteilungssatz abgeleitet ist. Beim Ersatz der Konzentration durch eine entsprechende Aktivität käme man möglicherweise wieder zu einem geradlinigen Verlauf.

Die Entscheidung der Frage, ob Verteilung oder Adsorption, ist aber für die Lösung des in der Einleitung besprochenen Problems formell unwesentlich, denn die formelmäßigen Ausdrücke, z. B. der Langmuir-Adsorptionsisotherme und des Verteilungssatzes gehen für niedere Konzentrationen in ein und denselben Ausdruck über. Es genügt daher die Feststellung, daß bei den angewandten Farbstoffkonzentrationen das Verteilungsgesetz die Verhältnisse richtig wiederzugeben imstande ist.

Die Versuche der p_H-Abhängigkeit von ΔE sind hingegen sehr aufschlußreich. In der Einleitung ist bereits die Theorie von Hartley und Roe erläutert worden, wonach der Farbumschlag durch eine Anreicherung von H^+- bzw. OH^--Ionen in der Ionosphäre der Mizelle hervorgerufen werden soll. Um dieser Vorstellung gerecht zu werden, muß man sich die Aufnahme der Farbstoffmoleküle in die Mizelle so vorstellen, daß ein Teil des Moleküls in das aus Kohlenwasserstoffresten bestehende Mizelleninnere hineinragt, der andere Teil aber in der Ionosphäre mit den Wassermolekülen in Berührung bleibt. Dies setzt voraus, daß der eine Molekülteil vorwiegend carbophile Tendenzen, der andere Teil polare Kraftfelder entwickeln muß. (In der Tat werden Indikatorfarbstoffe, die diesem Prinzip nicht entsprechen, wie z. B. die Nitrophenole, von den Mizellen nicht aufgenommen.)

Durch Anreicherung von H^+- bzw. OH^--Ionen in der Mizellengrenzfläche dissoziiert der polare Teil des Indikators gemäß dieser H^+- bzw. OH^--Ionenaktivität nach dem Massenwirkungsgesetz und erleidet dabei die tautomere Umlagerung, die die Farbänderung hervorruft.

Diese Auffassung steht durchaus mit den hier gefundenen Versuchsergebnissen in Übereinstimmung. Die Kurve II der Abb. 3b ist ja nichts anderes als eine Bestätigung der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die Dissoziation des von den Mizellen aufgenommenen Farbstoffes[1]).

Aus der Annahme der Gültigkeit dieses Mechanismus des Farbumschlags muß die Farbstoffaufnahme in die Mizellen als Adsorption bezeichnet werden, denn die aufgenommenen Moleküle sind in der Grenzfläche der Mizelle lokalisiert. Dies geht unter anderem auch daraus hervor, daß die Indikatoren in reinen Kohlenwasserstoffen wie *n*-Paraffinen unlöslich sind und eine Auflösung im Innern der Mizelle schon aus diesem Grunde nicht in Frage kommt. Trotz dieser Erkenntnis wird die formelle Anwendung des Verteilungssatzes, wie oben erwähnt, nicht beeinträchtigt.

Abweichend von dieser Theorie des Farbumschlags ist die Heranziehung einer Theorie denkbar, die von Deutsch[2]) und Freundlich[3]) zur Erklärung des Farbumschlags von Indikatoren bei der Adsorption an der Grenzfläche Kohlenwasserstoff—Wasser aufgestellt wurde. Danach wird diejenige Form des Indikators bevorzugt adsorbiert, die hierbei die größte Erniedrigung ihres Energiepotentials erfährt. D. h. im Vergleich zur wässerigen Phase sind in der Grenzfläche relativ mehr Moleküle der einen Form als der anderen vorhanden. Dies soll bei der erwähnten Grenzfläche immer die undissoziierte Form des Indikators sein, jedoch wird von Thiel[4]) gegen diese Hypothese der Einwand erhoben, daß auch dissoziierte Formen bei mehrstufig dissoziierenden Indikatoren adsorbiert werden. Die Erniedrigung des Energiepotentials müßte zwangsläufig zu einer Verschiebung der Dissoziationskonstanten des Indikators führen. Wendet man diese Vorstellungen auf die vorliegende Adsorption negativ geladener Mizellen an, so müßten im Falle einer Indikatorbase die positiven Ionen des

---

[1]) Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß hier der bei Beurteilung der enzymatischen Katalysen wichtige Fall vorliegt, wo eine in der Grenzfläche eines kolloiden Teilchens befindliche Gruppe eine nachgewiesene chemische Reaktion (Dissoziation einer Base in ein Restion und *OH*-Ion) eingeht, und daß dieses Reaktionsgleichgewicht dem homogenen Massenwirkungsgesetz gehorcht. Dies deutet auf die grundsätzliche nicht nur formelle Übereinstimmung der Langmuir-Isotherme und Massenwirkungsgesetze hin. Vgl. G. M. Schwab, Die Katalyse vom Standpunkt der Kinetik.

[2]) D. Deutsch, Z. physik. Chem. **136** (1928) 353.

[3]) H. Freundlich, Kapillarchemie I, IV. Aufl. Leipzig 1930.

[4]) Thiel, Z. Elektrochem. **35** (1929) 266.

Indikators, im Falle einer Indikatorsäure die undissoziierten Farbstoffmoleküle bevorzugt adsorbiert werden. Dies entspräche auch der Wirklichkeit, denn beim Neutralrot erleiden an Anionseifen die Ionen und beim Bromphenolblau die undissoziierten Moleküle eine bevorzugte Adsorption. Auch hier mußte das Massenwirkungsgesetz den Dissoziationszustand der adsorbierten Moleküle regeln. Während nach der Theorie von HARTLEY für den Dissoziationszustand die Aktivität der H^+- bzw. OH^--Ionen in der Ionosphäre bei gleicher Dissoziationskonstante des Farbstoffs verantwortlich wäre (Verschiebung der p_H-Skala auf Abb. 3b um 2·15 Einheiten nach unten), ist er nach DEUTSCH und FREUNDLICH in einer Verschiebung der Dissoziationskonstanten zu suchen.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Theorien kann nur bedingt getroffen werden, denn sicherlich muß sowohl die Veränderung der H^+-Ionenaktivität in der Ionosphäre als auch die Beeinflussung der Dissoziationskonstante durch die Adsorption berücksichtigt werden.

Wahrscheinlich wird aber ersterer Einfluß überwiegen, denn die Versuche über die Abhängigkeit der Größe ΔE_∞ von der Ionenstärke (Tabelle 10) zeigen den starken Einfluß der letzteren Größe. Nach HARTLEY und ROE soll zwischen der auf der Abb. 3b ablesbaren p_H-Verschiebung und dem Grenzflächenpotential der Mizelle folgende Beziehung gelten:

$$\Delta p_H \cdot F/RT = \zeta,$$

worin R die Gaskonstante, T die Temperatur, F das FARADAY-Äquivalent, Δp_H die p_H-Verschiebung und ζ das Grenzflächenpotential in Millivolt ist. In unserem Falle ist

$$\zeta = -131 \text{ mV}.$$

(Ein Abfall dieses Wertes zu höheren Pz-Konzentrationen wurde bei den angewandten Pufferkonzentrationen im Gegensatz zu HARTLEY und ROE nicht beobachtet.)

Hieraus erklärt sich ohne weiteres der starke Einfluß der Ionenstärke, denn letztere ist für die Größe des Grenzflächenpotentials verantwortlich, welches seinerseits die p_H-Verschiebung hervorruft[1]). Andererseits muß man aber sicher damit rechnen, daß die Dissoziationskonstante des Farbstoffs bei der Adsorption ebenfalls ver-

---

[1]) Auf diese Verhältnisse soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

ändert wird, wie aus den erwähnten Versuchen von Deutsch eindeutig hervorgeht.

Für die Lösung der hier gestellten Aufgabe ist die genaue Kenntnis des Mechanismus des Farbumschlags nicht erforderlich, zumal auch rein formell beide hier angeführten Theorien wieder auf dasselbe hinauslaufen.

Zu der eigentlichen Lösung des Problems führen nun die Versuchsergebnisse über die Abhängigkeit der Anteile adsorbierten Farbstoffes von der *Pz*-Konzentration bei konstanten äußeren Bedingungen. In Abschnitt 2 wurden diese Anteile mit β bezeichnet, Gleichung (2) ergibt den Zusammenhang zwischen β und den Meßgrößen ΔE und ΔE_∞.

Für eine genaue Berechnung von β ist es sonst unerläßlich, außer der Größe ΔE auch die genauen Werte für ΔE_∞ zu kennen. Wegen seines Charakters als Grenzwert sollten genügend exakte Werte bei sehr großen *Pz*-Konzentrationen erhalten werden können. Von Hartley und Roe wurde jedoch beobachtet, daß ΔE_∞ bei hohen Konzentrationen wieder abfällt, was sicherlich mit der Bildung von Großmizellen[1]) zusammenhängt. Es hat daher keinen Sinn, ΔE_∞ durch Messung sehr hoher *Pz*-Konzentrationen zu bestimmen. Ebenso gelangt man auf rechnerischen Wegen zu keinen genauen Werten.

Die Durchführung der Berechnung auf Grund der Annahme der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes und des Massenwirkungsgesetzes für die Dissoziation des Farbstoffs in der Mizellenionosphäre ist aber hinsichtlich der gegebenen Theorie des Farbumschlags aufschlußreich und soll daher durchgeführt werden. Ist α der Dissoziationsgrad des Indikators in der Lösung, γ derselbe in der Mizellengrenzfläche, so sind $c_f \cdot \alpha$ und $c_f \cdot \gamma$ die Konzentrationen der Indikatorionen in der Lösung und der Grenzfläche, $(1-\alpha)c_f$ und $(1-\gamma)c_f$ die entsprechenden Konzentrationen der undissoziierten Moleküle. Es gelten dann folgende Gleichungen:

$$E_L = d \cdot \varkappa_1 \alpha c_f + d\varkappa_2 (1-\alpha) c_f, \tag{4}$$

$$E_\infty = d\varkappa_1 \gamma c_f + d\varkappa_2 (1-\gamma) c_f. \tag{5}$$

($\varkappa_1$ Extinktionskoeffizient der Indikatorionen, $\varkappa_2$ dergleichen der undissoziierten Moleküle, d = Schichtdicke).

Betrachtet man die Dissoziation des Neutralrots, so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz für die Lösung:

$$\frac{a_{OH} \cdot \alpha}{1-\alpha} = K_N. \tag{6}$$

---

[1]) J. Stauff, loc. cit.

Unter Annahme der Gültigkeit der HARTLEYschen Theorie gilt für die Grenzfläche nach Einführung der p_H-Verschiebung Δp_H:

$$\frac{a_{OH}\cdot\gamma}{10^{-\Delta p_H}(1-\gamma)} = K_N. \tag{7}$$

Aus den Gleichungen (3) und (4) lassen sich a und γ errechnen und in die Gleichungen (4) und (5) einsetzen. Man erhält dann:

$$E_L = d c_f \frac{K_N\cdot\varkappa_1 + a_{OH}\varkappa_2}{K_N + a_{OH}}, \tag{8}$$

$$E_\infty = d c_f \frac{K_N\cdot 10^{-\Delta p_H}\cdot\varkappa_1 + a_{OH}\varkappa_2}{K_N\cdot 10^{-\Delta p_H} + a_{OH}}. \tag{9}$$

Bezeichnet man den Bruch der Gleichung (5) als δ_L, den der Gleichung (6) als δ_∞, so erhält man für $\Delta E_\infty = E_\infty - E_L$ den Ausdruck

$$\Delta E_\infty = d c_f(\delta_\infty - \delta_L). \tag{10}$$

δ_∞ und δ_L sind bei der Messung durch die äußeren Bedingungen festgelegt und enthalten im übrigen nur Konstanten.

Zur genauen Bestimmung von ΔE_∞ ist diese Berechnung zu ungenau, da die Größe $10^{-\Delta p_H}$ fehlerhaft ist. Ihre Bestimmung wird ja unter der Voraussetzung vorgenommen, daß sich sämtlicher Farbstoff in den Mizellen befindet, was nicht der Fall ist. Jedoch ist es durchaus möglich, die Übereinstimmung zwischen der Theorie und den experimentellen Ergebnissen zu überprüfen. Dazu sei das nachfolgende Beispiel angeführt.

Bei einem p_H-Wert von 9·60, einer Farbstoffkonzentration des Neutralrots von $1{\cdot}48\cdot10^{-4}$, einer Schichtdicke von 2·00 cm, den in der Tabelle 1 angegebenen Extinktionskoeffizienten für 546 mμ, dem Wert $1{\cdot}91\cdot10^{-4}$ für K_N, dem Wert $1{\cdot}91\cdot10^{-4}\cdot10^{-2{\cdot}15} = 2{\cdot}69\cdot10^{-5}$ für $K_N\cdot10^{-\Delta p_H}$ ergibt sich ein Wert für von 0·48 für ΔE_∞. Da der gemessene Wert unter diesen Bedingungen (*Na*-Dodecylsulfat, Tabelle 5a) ebenfalls 0·48 beträgt, kann die Übereinstimmung als zufriedenstellend angesehen werden. Nimmt man die Berechnung unter der Annahme der Veränderung der Gleichgewichtskonstanten vor, so ändert sich praktisch nichts, nur steht dann statt $K_N\cdot10^{-\Delta p_H}$ die diesem Ausdruck entsprechende Dissoziationskonstante der adsorbierten Moleküle, wie sie sich aus Kurve II, Abb. 3b ergibt.

Wenn es somit nicht möglich ist, ΔE_∞ genau zu bestimmen oder zu berechnen, kommt man doch wegen des zufällig günstigen Verlaufs der Funktion $\Delta E = f(c)$ durch eine Näherungsmethode zum Ziel. Dies wird sofort nach der Erörterung der in den Tabellen 3 bis 9 wiedergegebenen Versuchsergebnisse verständlich.

Zur besseren Übersicht ist es angebracht, die Gesetzmäßigkeit, nach welcher die Adsorption verläuft, in einer den Verhältnissen angepaßten Form zu schreiben. Die LANGMUIRsche Adsorptionsisotherme lautet

$$c_1 = \frac{a_\infty c_2}{b + c_2}.$$

Hierin bedeuten c_1 die Konzentration der adsorbierten, c_2 die Konzentration der gelösten Substanz, a_∞ die Zahl der maximal verfügbaren Adsorptionszentren, b eine Konstante. Für die hier vorliegenden geringen Farbstoffkonzentrationen ist c_2 neben b vernachlässigbar, so daß sich folgende, mit dem Verteilungssatz identische Formel ergibt:

$$c_1/c_2 = \text{const.}$$

Bezeichnet man nun mit x die Anzahl der Mole Farbstoff, die von der Mizelle adsorbiert werden und mit v_m das Volumen aller Mizellen, dann ist $c_1 = x/v_m$. Ist y die Molzahl des in der Lösung verbliebenen Farbstoffs und v_L das Gesamtvolumen der Lösung, so ist $c_2 = y/v_L - v_m$; der Verteilungssatz lautet dann

$$\frac{x(v_L - v_m)}{y v_m} = K_v. \tag{11}$$

Werden die Konzentrationen auf 1 Liter Lösung bezogen, so ist $v_L = 1$; hierneben ist das Volumen der Mizellen ohne weiteres zu vernachlässigen, und es gilt $v_L - v_m \sim 1$. Weiterhin ist $x + y = c_f$ der Gesamtkonzentration des Farbstoffs, so daß sich für (11) ergibt:

$$\frac{x}{v_m(c_f - y)} = K_v \quad \text{bzw.} \quad x = \frac{K_v v_m \cdot c_f}{1 + K_v v_m}. \tag{12}$$

Wenn n_m die Molzahl der zu Mizellen aggregierten *Pz*-Moleküle, M deren Molekulargewicht und ϱ die Dichte der Mizellen bedeuten, ergibt sich das Gesamtvolumen der Mizellen zu:

$$v_m = n_m M/\varrho \tag{13}$$

und, da die Konzentration auf 1 Liter Lösung bezogen wird,

$$v_m = c_m M/\varrho. \tag{13a}$$

Setzt man nun noch

$$K_v M/\varrho = K_g, \tag{13b}$$

so wird nach Berücksichtigung von (13a) und (13b) aus Gleichung (12):

$$x = c_f \frac{K_g c_m}{1 + K_{g} c_m}. \tag{14}$$

Aus dieser Form des Verteilungssatzes ergibt sich nun ohne weiteres die Proportionalität zwischen der adsorbierten Menge x und c_f. Zum Vergleich mit den Messungen ist es nun zweckmäßiger, den Anteil der adsorbierten Mole Farbstoff β auszurechnen. Hierzu braucht Gleichung (14) nur durch c_f dividiert zu werden; es ergibt sich dann:

$$\beta = x/c_f = \Delta E/\Delta E_\infty = K_g c_m/1 + K_g c_m. \tag{15}$$

Noch besser ist es, diese Gleichung etwas umzuformen und diese Umformung einer neuen Größe — ξ — gleichzusetzen:

$$\xi = \beta/1 - \beta = \Delta E/\Delta E_\infty - \Delta E = K_g c_m. \qquad (15\text{a})$$

Diese letztere Gleichung vermittelt einen einfachen Zusammenhang zwischen der durch Messung zugänglichen Größe ξ und c_m, worin nur K_g als ein von vornherein unbekannter Proportionalitätsfaktor auftritt. Durch Verfolgung der Größe ξ in Abhängigkeit von der *Pz*-Konzentration ist es nun auch möglich, die gesuchte Funktion $c_m = f(c)$ bis auf einen Proportionalitätsfaktor zu ermitteln.

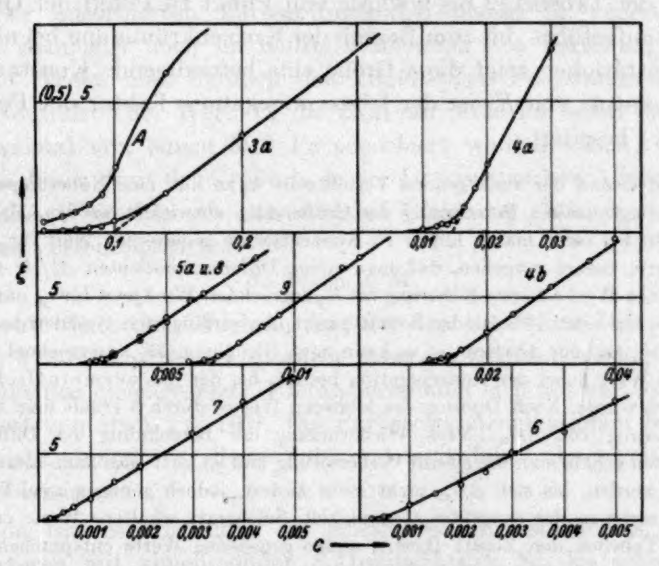


Abb. 4. $\xi = f(c)$. Die Ziffern entsprechen den Nummern der Tabellen. Kurve *A* stellt die Funktion $\beta = f(c)$ für *Na*-Octylsulfat dar.

In den Tabellen 3 bis 9 sind in der dritten Spalte die jeweiligen Werte für β und in der vierten Spalte für ξ ausgerechnet. Werden die ξ-Werte gegen die *Pz*-Konzentration in ein Koordinatennetz aufgetragen, so ergeben sich die in der Abb. 4 dargestellten Kurven. Diese sind ein direktes Abbild der gesuchten Funktionen und lassen darüber hinaus noch eine Bestimmung der Konstanten K_g zu.

Die Funktion $c_m = f(c)$ verläuft für die verschiedenen Paraffinkettensalze gleichartig; der deutlich erkennbare Übergang in eine gerade Linie ist allerdings bei niederatomigen Salzen ausgeprägter als bei höheratomigen, auch beschränkt er sich bei letzteren auf einen

wesentlich geringeren Konzentrationsbereich. Der Beginn des Anstiegs liegt je nach Atomzahl des Salzes bei bestimmten charakteristischen Werten, den kritischen Konzentrationen. Wie der Vergleich der beiden Kurven 5a bzw. 8 und 9 der Abb. 4 ergibt, sind diese Werte allerdings noch abhängig von der ionalen Konzentration der Lösung. Hierauf soll an anderer Stelle näher eingegangen werden.

Der Übergang der Kurven in eine gerade Linie vereinfacht die Verhältnisse insofern, als es nun leicht möglich ist, die Konstante K_g durch Bildung des Differenzenquotienten zu bestimmen. In der letzten Spalte der Tabellen 3 bis 9 wurde von Punkt zu Punkt der Quotient $\Delta\xi/\Delta c$ aufgeführt; bis zum Beginn der Kurvenkrümmung bei niederen Konzentrationen zeigt diese Größe eine befriedigende Konstanz. Mit der Kenntnis von K ist der letzte unbekannte Faktor der Funktion $c_m = f(c)$ beseitigt.

Auf Grund der vorliegenden Verhältnisse kann nun eine Näherungsmethode zur beliebig genauen Berechnung der Größe ΔE_∞ entwickelt werden. Man kann, um einen bei einer mäßig hohen *Pz*-Konzentration gemessenen Wert für ΔE_∞ zu verbessern, derart vorgehen, daß man einige Differenzquotienten $\Delta\xi/\Delta c$ mit dem gemessenen Wert als erste Näherung für K_g ausrechnet. Wird jetzt für c_m näherungsweise $c - s$ gesetzt — s ist der Schnittpunkt der verlängerten Geraden nach Gleichung (16) mit der Abszisse —, so kann nach Gleichung (15) ausgerechnet werden, welchen Wert β bei der Konzentration besitzt, bei der das vermeintliche ΔE_∞ gemessen wurde. Nach Division des letzteren Wertes durch β erhält man die erste Verbesserung von ΔE_∞. Nach Wiederholung der Berechnung der Differenzenquotienten erhält man die zweite Verbesserung und so fort. Dies kann solange fortgesetzt werden, bis sich ΔE_∞ nicht mehr ändert, jedoch genügen zwei Verbesserungen meistens der erstrebten Genauigkeit. Solcherart erhaltene Werte enthalten in den Tabellen den Zusatz (korr.); einige gemessene Werte entsprachen jedoch bereits praktisch dem Grenzwert.

Die Konstante K_g ist, wie ein Vergleich der Tabellen 5a, 8 und 9 für das Beispiel des *Na*-Dodecylsulfats zeigt, unabhängig von p_H, Ionenstärke und Farbstoffkonzentration.

Die Mittelwerte von K_g sind zum Vergleich noch einmal in der Tabelle 11 zusammengestellt. Die Konstanten des Bromphenolblaus sind durchweg kleiner als die des Neutralrots, was sicherlich damit zusammenhängt, daß die negativ geladenen Mizellen die positiv geladenen Neutralrotionen stärker adsorbieren als die negativen Ionen oder neutralen Moleküle des Bromphenolblaus.

Vermittels der Konstanten läßt sich berechnen, wie groß das Verhältnis x/c_m — der Molzahl des adsorbierten Farbstoffs zur Mol-

zahl des zu Mizellen aggregierten *Pz* — maximal werden kann. Nach Gleichung (11) und (13b) gilt:

$$x/c_m = K_g y. \tag{16}$$

Wird nun c_m und damit x immer kleiner und kleiner, so nähert sich wegen der Gleichung $x+y=c_f$ die Größe y immer mehr dem Wert c_f, so daß die rechte Seite der Gleichung (16) den Maximalwert $K_g c_f$ annimmt. Z. B. beträgt beim *Na*-Dodecylsulfat und Neutralrot als Farbstoff (Tabelle 5a) das Maximalverhältnis von x/c_m 1:10, bei dem gleichen Salz und Bromphenolblau (Tabelle 5b) 1:175. Diese geringe Zahl der adsorbierten Farbstoffmoleküle macht es verständlich, warum man sich noch im Gültigkeitsbereich des Verteilungssatzes befindet. Wenn man nämlich den ungünstigen Fall annimmt, daß beim Neutralrot der Wert 0·1 die Zahl der Mole Farbstoff darstellt, die maximal von einem Mol *Pz* adsorbiert werden kann, so entspräche dieser Wert der Größe a_∞ in der LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme. Weiterhin gilt entsprechend Gleichung (13b) in dem Gebiet des Verteilungssatzes:

$$a_\infty / b = K_g \varrho / M.$$

Die rechte Seite der Gleichung hat für das angeführte Beispiel den Wert $1{\cdot}4 \cdot 10^3 \cdot 0{\cdot}8/288 \sim 4$ (ϱ wurde etwa der Dichte des entsprechenden Paraffins gleichgesetzt). Hieraus errechnet sich mit $a_\infty = 0{\cdot}1$ für b ein Wert von etwa $2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$. Die Farbstoffkonzentrationen betragen aber nicht einmal 1% dieser Zahl und sind daher ohne weiteres zu vernachlässigen.

Von Interesse ist noch der Anstieg der Konstanten K_g beider Indikatoren mit zunehmender *c*-Atomzahl des *Pz*. Es scheint ein ähnlicher Zusammenhang zwischen *c*-Atomzahl und K_g zu bestehen, wie er in einer früheren Arbeit[1]) zwischen ersterer und der kritischen Konzentration aufgezeigt worden ist. Allerdings fallen die sehr niedrigen Werte für Neutralrot beim *Na*-Octylsulfat und die etwa gleichen Werte des Bromphenolblaus beim Octyl- und Decylsulfat heraus. Es ist daher möglich, daß bei diesen Salzen noch sterische Einflüsse zu berücksichtigen sind.

Mit der Ermittlung dieser Zusammenhänge der Farbstoffaufnahme in *Pz*-Mizellen ist wohl das Ziel, eine Methode zur Messung des Verlaufs der Mizellenkonzentration zu finden, erreicht.

---

[1]) J. STAUFF, loc. cit.

Dem Direktor des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M., Herrn Prof. Dr. H.-J. SCHUMACHER bin ich zu größtem Dank für Diskussionen und die Ermöglichung der Durchführung dieser Arbeit verpflichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich sowohl für die Überlassung eines Stipendiums als auch von Apparaten, der Firma Böhme-Fettchemie, Chemnitz, für die freundliche Überlassung der Präparate.

Frl. LIEDTKE danke ich für die sorgfältige Durchführung der Extinktionsmessungen.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Februar 1942.

Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase[1]).

(Praxis und quantitative Anwendungen der Emaniermethode.)

II. Die Auswertung der Messungen.

Von

K. E. Zimens.

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 3. 42.)

---

[1]) Darmstädter Habilitationsschrift (D 87).

Nach einer Darstellung der praktischen Durchführung der EV-Messungen im I. Teil dieser Arbeit[1]) wird hier versucht, die Fragen zu beantworten: 1. Worüber können aus dem Emaniervermögen Aussagen gemacht werden? und 2. In welcher Weise muß gemessen und ausgewertet werden, um bei quantitativen Auswertungen zu eindeutigen und einwandfreien Aussagen zu kommen? Die erste Frage kann prinzipiell auf Grund einer früheren in Zusammenarbeit mit S. FLÜGGE entstandenen Arbeit[2]) beantwortet werden. Die zweite wird je nach dem Stande der experimentellen Erfahrung verschieden beantwortet werden können. Die hier gegebene Darstellung ist dementsprechend als Vorschlag auf Grund derzeitiger Erfahrungen zu werten.

Grundsätzliches über die Auswertung der EV-Messungen.

Worüber können aus dem EV Aussagen gewonnen werden?

Durch den beim Zerfall der Muttersubstanz erhaltenen Rückstoß können die Emanationsatome aus der Oberflächenschicht des Korns in die umgebende Atmosphäre entweichen[3]). Enden die Atome auf ihrer Rückstoßbahn dagegen in fester Substanz, so wird ein Teil von ihnen während ihrer Lebensdauer aus dem Korn herausdiffundieren. Maßgebend für die Größe des Rückstoß-EV (ε_R) ist das Verhältnis der Oberflächengröße zu der durch die Rückstoßreichweite gegebenen Oberflächenschicht. Nach (60) S. 183 gilt die in Abb. 1 dargestellte Beziehung:

$$\varepsilon_R = \frac{3}{4}x - \frac{1}{16}x^3, \quad \text{wobei} \quad x = \frac{R}{r_0}. \tag{1}$$

R = Rückstoßreichweite, r_0 = Kornradius. Der durch Diffusion entweichende Anteil am EV (ε_D) muß ebenfalls von x abhängen, ferner von der Zerfallskonstanten der Emanation (λ) und ihrer Diffusionskonstanten (D). Die Bestimmungsgleichung für ε_D[4]) soll hier einfach in der Form geschrieben werden:

$$\varepsilon_D = F(x, y), \quad \text{wobei} \quad y = r_0 \sqrt{\frac{\lambda}{D}}. \tag{2}$$

Das EV einer Substanz ist als Summe aus ε_R und ε_D somit durch die beiden dimensionslosen Größen x und y bestimmt.

---

[1]) I: Z. physik. Chem. (A) **191** (1942) 1 bis 53. [2]) S. FLÜGGE und K. E. ZIMENS, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 179; im folgenden mit (60) zitiert, entsprechend dem Schrifttumsverzeichnis am Schluß von Teil I. [3]) Auf den Rückstoßeffekt beim Emaniervorgang wurde erstmalig von STRASSMANN (15) hingewiesen. [4]) (60) S. 183ff.

Damit ist grundsätzlich klargestellt, worüber aus dem EV Aussagen gemacht werden können: Aus dem Rückstoßanteil kann nach Gleichung (1) der Parameter x, also bei Kenntnis der Rückstoßreichweite R (S. 116) die Korngröße r_0 bzw. nach der Gleichung

$$O_s = 480 \cdot \frac{\varepsilon_R}{\bar{A}} \text{ m}^2/\text{g} \tag{3}$$

die spezifische Oberfläche berechnet werden[1]). $\bar{A}$ ist ein in geeigneter Weise gemitteltes „mittleres Atomgewicht" der Substanz (siehe unten S. 116). Aus dem Diffusionsanteil ergibt sich mit Hilfe des aus

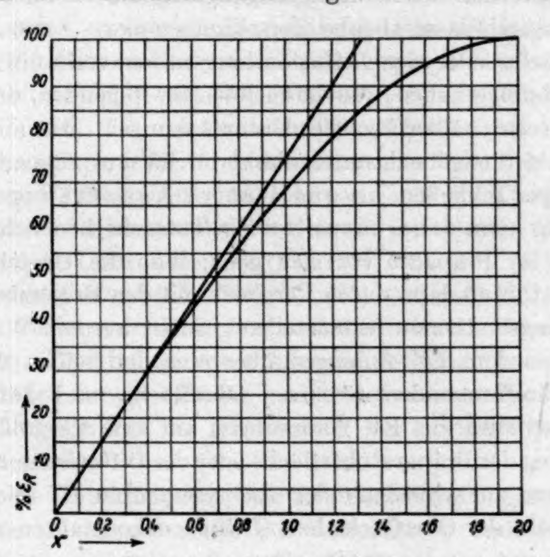


Abb. 1. Das Rückstoß-EV als Funktion von $x = R/r_0$.

Gleichung (1) bestimmten x-Wertes der Parameter y und somit die Diffusionskonstante nach:

$$D = \frac{R^2 \cdot \lambda}{x^2 \cdot y^2} = \frac{r_0^2 \cdot \lambda}{y^2} \text{ cm}^2/\text{sec.} \tag{4}$$

Diese beiden und nur diese beiden Größen: die Oberflächenausdehnung des Präparates und die Diffusionskonstante der Emanation sowie deren Veränderungen mit der Temperatur, der Zeit usw. können unmittelbar aus dem EV ermittelt werden. Die laufende Beobachtung von Oberflächenänderungen kann natürlich bei der großen Bedeutung

[1]) Diese Bestimmungsgleichung für die spezifische Oberfläche folgt aus den Gleichungen (60:34) (60:31) und (60:5). In Teil III wird die Beziehung nochmals abgeleitet und ausführlich erörtert werden.

der Oberflächenausdehnung für alle Fragen der Adsorption, der Katalyse, der chemischen Reaktivität usw. von großem Wert sein. In dieser Möglichkeit dürfte überhaupt die praktisch wesentlichste Bedeutung des Verfahrens liegen. Die Ermittlung der Fremddiffusionskonstanten und ihrer Änderungen besitzt insofern Interesse, als dadurch Aussagen über Struktur- und Gefügeänderungen möglich werden (vgl. unten und auch Teil III).

Daneben werden nun aber indirekt auch alle diejenigen Vorgänge im Festkörper der Beobachtung zugänglich, die — wie z. B. Gitterumwandlungen, Wasserabgabe, Zersetzungen usw. — mit Änderungen der Oberfläche oder der Diffusionskonstanten verknüpft sind oder solche im Gefolge haben. Wir bezeichnen im folgenden, der einfachen Ausdrucksweise halber, solche Untersuchungen, die aus EV-Messungen auf derartige sich nur indirekt im EV ausprägende Vorgänge im Festkörper schließen, als qualitative Auswertungen. Aus der EV-Messung kann dabei immer nur die Tatsache beobachtet werden, daß etwas im Präparat vor sich geht; was die Ursache der EV-Änderung ist, muß dann durch Vergleich mit den Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden festzustellen gesucht werden. Wird dagegen versucht, aus dem EV Aussagen über eine der beiden das EV unmittelbar bestimmenden Größen: Oberfläche und Diffusion, zu machen, also etwa aus EV-Änderungen auf eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Präparatoberfläche oder der Diffusionsmöglichkeiten des Edelgases zu schließen oder aus stationären EV-Werten etwas über die Größe der Oberfläche bzw. Diffusionskonstanten auszusagen, so sprechen wir von quantitativen Auswertungen des EV.

Der Zweck dieser Untersuchung liegt, wie schon im Titel hervorgehoben, in der Prüfung und Darstellung der Möglichkeiten einer quantitativen EV-Auswertung. Da aber die bisherigen mit der Emaniermethode durchgeführten Arbeiten sich zumeist den qualitativen Anwendungsmöglichkeiten widmeten und diese infolge der Einfachheit der Versuchsdurchführung sicherlich auch weiterhin im Vordergrund stehen werden, so soll zunächst auch über diese einiges gesagt werden.

Qualitative Auswertungen.

Das Erkennen von Vorgängen im Festkörper aus Änderungen des EV.

Es ist bekannt und besonders auch aus dem mit der Emaniermethode bearbeiteten Material zu entnehmen, daß nicht nur Vorgänge, wie Alterung und Rekristallisation, sondern auch solche Ver-

änderungen, wie Gitterumwandlungen, Dissoziationen, Reaktionen usw., häufig starke Oberflächenänderungen auslösen und im Gefolge haben. Dabei werden noch, wie in I, S. 34, besprochen, durch den „Spitzeneffekt" schnell verlaufende EV-Änderungen bei *Tn*-Messungen erheblich verstärkt. Es wird so verständlich, warum derartige Veränderungen im Festkörper sich deutlich im EV ausprägen und ihr Auftreten, ihre Abhängigkeit von der Vorbehandlung, unter Umständen sogar ihre ungefähre Geschwindigkeit und anderes beobachtet werden können. Als Beispiel können hier zahlreiche Untersuchungen angeführt werden, so über die Wasserabgabe von Hydraten (20), (55), (62), über die Dissoziation bzw. Zersetzung von Hydroxyden und Oxydhydraten (17), (23), (50), (54), (61), (68), (75), (78), von Carbonaten (39), (40), (63), (76), (78), von Oxalaten (25), (30), (37), (58) und anderen Verbindungen (53)[1]; ferner über das unterschiedliche Verhalten oberflächenreicher Hydroxydgele und -sole von Eisen und Thorium bei der Herstellung und Aufbewahrung der Gele (2), (4), (5), (6), (10), (11) oder über polymorphe Umwandlungen (22), (23), (39), (40), (44) und Reaktionen im festen Zustand (15), (26), (27), (29), (38), (44), (75), (76), (79)[2].

Die in Rede stehenden Präparatänderungen: Umwandlungen, Zersetzungen, Reaktionen usw., können natürlich auch mit Hilfe anderer Untersuchungsmethoden beobachtet werden. Es kann jedoch auf einige Vorzüge bei der Anwendung der radioaktiven Edelgase hingewiesen werden.

1. Für die Durchführung einer EV-Messung genügen, infolge der empfindlichen Nachweisbarkeit des radioaktiven Indikators, schon wenige Milligramm Substanz (vgl. Teil I). Man kann daher nach Herstellung und Indizierung von nur 1 g Substanz oder noch weniger (bei Einbau genügender Aktivitäten) schon eine große und in den meisten Fällen ausreichende Zahl von EV-Messungen durchführen.

2. Die EV-Änderungen können laufend und während des betreffenden Vorganges selbst verfolgt werden.

3. Die sich im Präparat abspielenden Vorgänge treten zumeist sehr anschaulich in Erscheinung, und die EV-Messungen weisen unter Umständen erst auf eine auftretende Veränderung hin. Die Art dieser

---

[1]) Es sei angemerkt, daß m. E. bei EV-Temperaturkurven eines Hydroxyds, Carbonats usw. in Luft (oder einem anderen am Dissoziationsgleichgewicht nicht beteiligten Gas) die Temperatur der auftretenden EV-Spitze nicht ohne weiteres mit der Dissoziationstemperatur identifiziert werden darf; vgl. dazu K. E. Zimens (39) S. 240. [2]) Vgl. das Schrifttumsverzeichnis in Teil I.

Veränderung muß dann mit anderen Hilfsmitteln erforscht werden. Da die Beobachtung des EV relativ einfach und ohne großen apparativen Aufwand erfolgen kann, besitzen die EV-Kurven somit besonderen Wert für schnell orientierende Messungen.

Um falsche oder zu weit gehende Ausdeutungen bei diesen qualitativen Anwendungen zu vermeiden, muß man sich nur jederzeit bewußt sein, daß solche Vorgänge, wie Wasserabgabe, Dissoziation, Umwandlung oder Reaktion, immer nur dadurch und soweit bei den Messungen in Erscheinung treten, als sie die Oberflächengröße oder aber die Geschwindigkeit der Edelgasdiffusion beeinflussen. Daß etwas vor sich geht, kann aus den EV-Änderungen abgelesen werden, was geschieht, muß anderweitig, z. B. durch gewichtsanalytische oder röntgenographische Untersuchung oder dergleichen, ermittelt werden. Dabei ist es natürlich von großem Wert, etwa den Temperaturbereich des Vorganges aus der EV-Kurve bereits zu kennen. Gerade in dieser Möglichkeit zu einer schnellen, orientierenden Übersicht, z. B. über das thermische Verhalten der Untersuchungsobjekte oder über ihre zeitliche Veränderung usw., liegt der besondere Vorzug und die Bedeutung des Verfahrens. Es ähnelt in dieser Beziehung der Nebelkammermethode nach Wilson. Auch diese ermöglicht es ja, einen außerordentlich anschaulichen und schnellen Überblick über die entsprechenden Vorgänge zu gewinnen, während für genaue quantitative Messungen andere Verfahren herangezogen werden müssen. Durch die vielseitigen Möglichkeiten zu einer Variierung der Versuchsführung bei den EV-Messungen (vgl. I) kann die Deutung des fraglichen Effektes mittels anderer Untersuchungsverfahren wirksam unterstützt werden. So ist es, um nur ein einfaches Beispiel zu nennen, leicht möglich, die Reversibilität eines bei einer Temperaturbehandlung des Präparates auftretenden Effektes durch Wiederholungen der EV-Temperaturkurven zu prüfen.

Quantitative Auswertungen.

Schon in einer Reihe früherer Arbeiten (6), (15), (19), (34), (43), (51), (57) wurde versucht, aus dem EV die Oberflächengröße der emanierenden Präparate zu ermitteln. Für die Besprechung dieser Arbeiten kann bereits auf eine Darstellung an anderer Stelle verwiesen werden[1]. Wie aus der einleitenden Betrachtung (S. 97) hervorgeht, können

[1]) K. E. Zimens: Kennzeichnung, Herstellung und Eigenschaften poröser Körper und Trägersubstanzen; Handbuch der Katalyse, Bd. IV, Wien (Springer-Verlag); erscheint demnächst.

Aussagen über die Oberflächengröße grundsätzlich nicht aus dem summarischen EV, sondern nur aus dem Rückstoß-EV[1]) gemacht werden. Aussagen über die Edelgasdiffusion andererseits erfordern die Kenntnis des Diffusionsanteils. Bevor jedoch auf die Analyse des EV eingegangen wird, ist zuvor noch die Frage zu prüfen, unter welchen Bedingungen und wie weit aus den summarischen EV-Werten, d. h. ohne Aufteilung in Rückstoß- und Diffusionsanteil, einwandfreie Aussagen über die Oberflächengröße oder die Edelgasdiffusion möglich sind. Praktisch alle bisherigen Arbeiten, in denen aus dem EV Aussagen über Oberflächengröße oder Diffusion gemacht wurden, ziehen ihre Schlußfolgerungen aus den summarischen EV-Werten.

A. Die Möglichkeiten einer Auswertung des summarischen EV.

1. Die Auswertung von Raumtemperatur-Messungen des EV.

Die Frage, wann eine Analyse des EV unnötig ist, also einfach die summarischen EV-Werte ausgewertet werden können, läßt sich sehr einfach dahingehend beantworten, daß dies immer dann der Fall sein wird, wenn der eine oder andere Anteil am EV vernachlässigbar klein ist, oder wenn zumindest der eine oder andere Anteil ganz sinnfällig überwiegt. So konnte HECKTER (19) die Oberfläche von Glasgrießen unter der bei den *Tn*-Messungen wahrscheinlichen Annahme, daß der Diffusionsanteil sehr klein ist, aus den EV-Werten berechnen. Eine einfache Abschätzung zeigt[2]), daß $\varepsilon_D < 1/10\,\varepsilon_R$ ist, wenn bei *Tn*-Messungen die Diffusionskonstante $D < 10^{-16}$, bei *An*-Messungen $D < 10^{-15}$ und bei *Rn*-Messungen $D < 10^{-20}$ cm²/sec ist. Die Erfüllung dieser Bedingung ist also die Voraussetzung dafür, daß ε_D neben ε_R vernachlässigt werden darf. Offenbar sind nach den bisherigen Erfahrungen die Bedingungen bei *Tn*- und noch eher bei *An*-Messungen bei oberflächenarmen, gutkristallisierten Substanzen und bei Raumtemperatur des öfteren erfüllt. Für Radon wird, wie man sieht, eine Vernachlässigung des Diffusionsanteils schon bedeutend seltener erlaubt sein. Kann man, wie es im allgemeinen der Fall sein wird, über die Größenordnung der Diffusionskonstanten nichts voraussagen, so ist eine Aussage über die Oberflächengröße aus dem summarischen EV nicht möglich[3]). Die Vernachlässigung von ε_D

---

[1]) Oder aus dem Diffusionsanteil bei bekannter Diffusionskonstante. [2]) Vgl. (60) S. 179. Vorausgesetzt wird dabei die Gültigkeit der Gleichungen [aus (60)]: (60:5) und (60:15b), d. h. daß $x \ll 1$ und $y \gg 1$ ist, was die Angaben sinngemäß auf kleine EV-Werte beschränkt. [3]) Eventuell läßt sich eine Abschätzung der Größenordnung von r_0 vornehmen.

ist im allgemeinen um so bedenklicher, je höher das gemessene EV ist[1]). Es wäre auch nicht richtig, zu sagen, daß die aus den summarischen EV-Werten berechneten Oberflächengrößen näherungsweise zutreffen. Sie können in dem einen oder anderen Falle völlig einwandfrei, können aber auch völlig falsch sein, jenachdem, ob die genannte Voraussetzung zutrifft oder nicht. — Aber auch bei relativen Vergleichen ist größte Vorsicht geboten: Ist z. B. das EV eines Gels höher als das eines zweiten (ebenfalls hochemanierenden), so ist damit nicht gesagt, daß das erstere auch die größere Oberflächenausdehnung besitzt. Die Veränderungen von Raumtemperaturkurven (vgl. I, S. 31) wurden häufig mit ebensolchen Änderungen der Oberflächengröße identifiziert. Dies kann wiederum erlaubt, braucht aber durchaus nicht richtig zu sein (vgl. auch S. 114).

In den meisten mit der Emaniermethode durchgeführten Arbeiten wurden nicht die konstanten EV-Werte bei Raumtemperatur ausgewertet, sondern Aussagen aus den Änderungen des EV mit der Temperatur gewonnen.

2. Die Auswertung von EV-Temperaturkurven.

Betrachten wir zunächst, welchen Einfluß Änderungen der Oberfläche und der Diffusionskonstanten auf die EV-Kurven haben. Das ε_R ebenso das ε_D sind proportional der spez. Oberfläche (bzw. $1/r_0$). Das Diffusions-EV ist außerdem proportional der Wurzel aus der Diffusionskonstanten. Da ε_R von der Temperatur praktisch unabhängig ist[2]) und nur als additives Glied auftritt, so gilt für hinreichend hohe Temperaturen:

$$\varepsilon \sim O_s \cdot \sqrt{D} = O_s \cdot e^{-Q/2RT}. \tag{5}$$

Man ersieht schon hieraus, daß der Einfluß der Oberfläche auf das EV größer ist als der von D. Ein genaueres Bild erhält man in folgender Weise. Bekanntlich ist[3]):

$$\log D = -0{\cdot}4343 \frac{Q}{R \cdot T} + C. \tag{6}$$

Da nach Gleichung (4) D proportional $1/y^2$ ist, so folgt:

$$\log y = \frac{0{\cdot}4343}{2} \frac{Q}{R \cdot T} + C'. \tag{6a}$$

---

[1]) Dies ist nur eine Wahrscheinlichkeitsaussage! [2]) Da R umgekehrt proportional der Dichte ist, ist ε_R nicht völlig temperaturunabhängig. [3]) Vgl. (60) S. 205, vor allem die Gleichungen (60:39) und (60:40). R = Gaskonstante. Eine Verwechslung mit der Rückstoßreichweite dürfte wohl auch bei gleichem Symbol kaum möglich sein.

Bei konstantem x-Wert (konstanter Oberfläche) kann der Einfachheit halber statt log D hiernach auch log y gegen die reziproke Temperatur aufgetragen werden, wie z. B. in Abb. 10 in (60). Mit Hilfe dieser Beziehung wurden die in Abb. 2 abgebildeten EV-Temperaturkurven mit vorgegebenen Werten für die Aktivierungsenergie Q einerseits und bestimmten r_0-Werten andererseits konstruiert[1]).

Kurve 1: $r_0 = 10^{-4}$ cm und $Q = 15$ kcal.
Kurve 2: $r_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ cm und $Q = 15$ kcal.
Kurve 3: $r_0 = 20 \cdot 10^{-4}$ cm und $Q = 15$ kcal.
Kurve 4: $r_0 = 10^{-4}$ cm und $Q = 30$ kcal.

Man erkennt folgendes: Bereits die Änderung der Korngröße um den Faktor 2 verändert die EV-Kurven beträchtlich. Rekristallisiert z. B. das Präparat bei 1200° K, so wird das EV von der Kurve 1 auf die Kurve 2 übergehen. Bei einer nochmals um das 10fache vergrößerten Korngröße (Kurve 3) bleibt das EV selbst bis 2000° K noch sehr niedrig. Nun sind Änderungen der Oberflächengröße um den Faktor 2 bis 10 durchaus möglich und aus vielen experimentellen Beobachtungen abzulesen. Dagegen ist die Änderung der Aktivierungsenergie

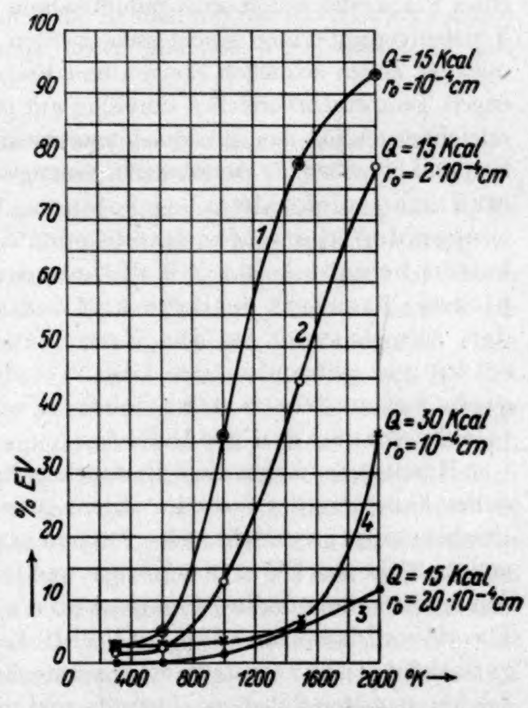


Abb. 2. Die Abhängigkeit des EV von der Korngröße r_0 und der Aktivierungswärme Q.

[1]) $\varepsilon = \varepsilon_R + \varepsilon_D$. Das ε_R errechnet sich aus den gegebenen r_0-Werten nach Gleichung (1); ε_D ist mit Hilfe des aus Gleichung (6a) bestimmten y-Wertes und des durch r_0 und $R = 4 \cdot 10^{-6}$ cm (als Beispiel) gegebenen x-Wertes aus der Gleichung (60:14) zu berechnen oder einfacher aus dem Diagramm der Abb. 3, S. 107, abzulesen. Die Konstante C' der Gleichung (6a) wurde festgelegt durch die willkürliche Festsetzung, daß in Kurve 1 bei 2000° K das $\varepsilon_D = 90\%$ sein soll.

von 15 auf 30 kcal, wie zwischen Kurve 1 und 4 angenommen, bei Betrachtung ein und derselben Verbindung schon beliebig unwahrscheinlich. Die durch Ausheilung von Fehlbauzuständen oder durch Übergang in eine zweite Modifikation mit anderem Gittertyp auftretenden Änderungen von Q sind bedeutend geringer.

Das Ergebnis ist also, daß alle Oberflächenänderungen die EV-Kurven stark beeinflussen[1]), während gleich wahrscheinliche Veränderungen der Aktivierungsenergie in den summarischen EV-Kurven in sehr viel geringerem Maße zum Ausdruck kommen. Hieraus geht hervor, daß z. B. aus einem starken Abfall des EV beim Hocherhitzen eines Präparates schon ohne Zuhilfenahme anderer Kriterien auf eine Teilchenvergrößerung geschlossen werden kann. Andererseits wird man bei einem schnellen Steigen und Fallen des EV innerhalb eines engen Temperaturbereiches sinnfällig auf eine kurzzeitige Diffusionserleichterung für das Edelgas hingewiesen und wird nicht auf eine hin- und hergehende Oberflächenänderung schließen. In jedem Falle muß man sich aber bei solchen Aussagen über Änderungen der Oberflächengröße oder der Diffusionsmöglichkeiten bewußt sein, daß die gemessenen EV-Werte komplexen Charakter besitzen und demgemäß die Richtigkeit der Auswertung an das Zutreffen bestimmter Voraussetzungen gebunden ist. Die Nichtbeachtung dieser Tatsache hat mehrfach zu unsicheren, zum Teil auch zu direkt falschen Aussagen geführt.

Hinausgehend über diese Ausdeutung der summarischen EV-Werte in den Fällen, wo der eine oder andere Anteil am EV offensichtlich die Erscheinungen beherrscht, gelingt es nun in experimentell verschiedenartiger Weise das EV in Oberflächen- und Diffusionsanteil aufzuteilen. Auf der Grundlage der in (60) entwickelten und oben kurz angedeuteten Theorie wird damit eine dem tatsächlichen Inhalt der Meßwerte gerecht werdende Auswertung ermöglicht: Die Oberflächengröße der untersuchten Substanz einerseits und die Diffusionskonstante des Edelgases im Präparat andererseits können in Abhängigkeit von der Temperatur, der Zeit und der Vorbehandlung getrennt für sich ermittelt werden. Die Durchführung einer derartigen Analyse des EV wird den wesentlichen Teil des weiteren Inhaltes dieser Arbeit bilden.

---

[1]) Nicht etwa nur die Größe des bei höheren Temperaturen zumeist unwesentlichen Rückstoßanteils, sondern auch den Diffusionsanteil, der ebenso wie ε_R der spez. Oberfläche proportional ist.

B. Die Ermittlung der Oberflächengröße des Präparates und der Diffusionskonstante der Edelgasdiffusion durch Analyse des EV.

Kennt man ε_R und ε_D, d. h. die beiden Parameter x und y, so kann nach Gleichung (1) die Korngröße oder nach Gleichung (3) die Oberfläche, ferner nach Gleichung (4) die Diffusionskonstante berechnet werden. Die Aufteilung des gemessenen EV in ε_R und ε_D bzw. die Ermittlung der Größen x und y kann in verschiedenartiger Weise geschehen. In (60) wurde die Methode der gleichzeitigen Messung des EV mit zwei Emanationen eingeführt, doch gelingt die Aufteilung, wie aus dem Folgenden hervorgeht, auch bei Messungen mit nur einer Emanation[1]). Auch die Ermittlung der Aktivierungsenergie der Edelgasdiffusion gelingt unter gewissen Voraussetzungen mit Hilfe nur einer Emanation.

1. Bestimmung des Rückstoß-EV aus dem Raumtemperatur-EV bei kleinem Temperaturkoeffizienten der EV-Kurve.

Die Möglichkeit zu einer sehr einfachen Bestimmung des ε_R ist dann gegeben, wenn die EV-Temperaturkurve bei niedriger Temperatur sehr flach, d. h. nahezu parallel zur Abszisse verläuft. In diesem Falle kann man ohne großen Fehler den bei Raumtemperatur gemessenen EV-Wert gleich ε_R setzen, da bei Vorhandensein eines meßbaren Diffusionsanteils ε_D ein deutlicher Anstieg des EV bei Erhöhung der Temperatur auftreten müßte. Von Cook (61) wurde vorgeschlagen die EV-Temperaturkurven auf 0° K zu extrapolieren, da beim absoluten Nullpunkt der Diffusionsanteil natürlich gleich Null sein muß. Sehr viel niedriger als bis zur Zimmertemperatur läßt sich nun experimentell das EV nicht verfolgen, da Emanation bereits bei —62° C kondensiert (vgl. auch I, S. 25) und infolgedessen die Emanationsatome leicht adsorbiert werden. Eine einigermaßen sichere Extrapolation ist daher nur möglich, wenn die Kurve in der Nähe der Zimmertemperatur sehr flach verläuft. Das Verfahren läuft also praktisch auch darauf hinaus, daß man den Diffusionsanteil vernachlässigt und die Zimmertemperaturwerte des EV oder geringfügig niedrigere Werte als ε_R ansetzt.

---

[1]) Es sei hier schon angemerkt, daß die Aufteilung in Oberflächenanteil und Diffusionsanteil oftmals nicht möglich ist, da zwischen den beiden Anteilen nicht scharf unterschieden werden kann. Vgl. Teil III.

2. Trennung von Rückstoß- und Diffusions-EV durch Extrapolation des zeitlichen EV (*Rn*)-Anstiegs auf die Zeit Null.

Das Verfahren beruht darauf, daß nach dem Einbau von *Ra* in eine Verbindung zunächst nur die durch den zeitlos wirkenden Rückstoß herausfliegenden Emanationsatome außerhalb vorhanden sind. Erst mit der allmählichen Nachbildung der Gleichgewichtsmenge *Rn* (Hwz. = 3·82 Tage) steigt das EV, wie in (60) S. 212 näher ausgeführt, zu dem endlichen Sättigungswert aus dem Rückstoßanteil und dem bei stationären Verhältnissen vorliegenden Diffusionsanteil ($\varepsilon_{D,\infty}$) an. Der Effekt des zeitlichen Anstiegs des EV für *Rn* wurde erstmalig von Strassmann (15) an $Ba(NO_3)_2$ beobachtet und die Oberflächengröße des Präparates in guter Übereinstimmung mit der mikroskopischen Ausmessung bestimmt. Für den Anstieg des EV(*Rn*) mit der Zeit wurde in (60) die Gleichung entwickelt[1]):

$$\varepsilon = \varepsilon_R + \varepsilon_{D,\infty}\left(1 - \frac{\lambda \cdot t}{e^{\lambda t} - 1}\right). \tag{7}$$

Mit ihrer Hilfe kann nun eine einwandfreie Extrapolation auf den Zeitnullpunkt durchgeführt und somit das ε_R, d. h. die Oberfläche, bestimmt werden. Das Verfahren ist etwas langwierig und davon abhängig, daß sich die Präparate während der Nachbildung der Gleichgewichtsmenge nicht verändern, was selbst bei grob kristallisierten Salzen nicht unbedingt gesagt ist, wie aus der Änderung des EV ersichtlich war[2]). Da die Präparate nicht gleichzeitig mit der Herstellung eingeschlossen werden können, geht ein vom EV des Präparates abhängiger Bruchteil von Radon zwischen Fällung und Einschluß verloren, was für die anfänglichen Messungen von merklichem Einfluß ist und daher berücksichtigt werden muß (in ähnlicher Weise, wie dies beim 9·4^h-*Xe* geschah, vgl. I, S. 41 ff.). Dies kompliziert etwas die Berechnungsweise des EV, ist aber durchaus durchführbar. Am einfachsten wird man erst nach Verlauf von 1 bis 2 Tagen die ersten Messungen durchführen, so daß bei der EV-Berechnung die nur wenige Stunden betragende Zeit zwischen Fällung und Einschluß nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht. Der Besitz von Gleichung (7) ermöglicht trotzdem eine sichere Extrapolation auf die Nullzeit. Infolge der Genauigkeit, mit der das EV(*Rn*) gemessen werden kann (vgl. I, 20), liefert das Verfahren die sichersten Ergebnisse.

---

[1]) Vgl. (60) S. 212f. Die Gültigkeit in dieser Form ist beschränkt auf etwa EV $< 25\%$. [2]) Vgl. (60) S. 216.

3. Die Analyse des EV durch gleichzeitige Messung mit 2 Emanationen.

Das Prinzip des Verfahrens wurde bereits in (60) ausführlich dargelegt[1]). Im folgenden muß zunächst zu der praktischen Ausführung bei Zimmertemperaturmessungen von *Tn* und *Rn* einiges ergänzend gesagt werden; ferner werden die analogen Messungen mit *Tn* und *An* behandelt. Sodann wird die vollständige Analyse einer EV-Temperaturkurve an einem Beispiel durchgerechnet.

a) Die Analyse der Zimmertemperaturmessungen.

α) *Tn*-*Rn*-Messungen.

In (60), S. 196, findet sich ein Diagramm zum Ablesen der Parameter x_{Tn} und y_{Tn} aus den EV (*Tn*)- und EV (*Rn*)-Meßwerten. Dieses

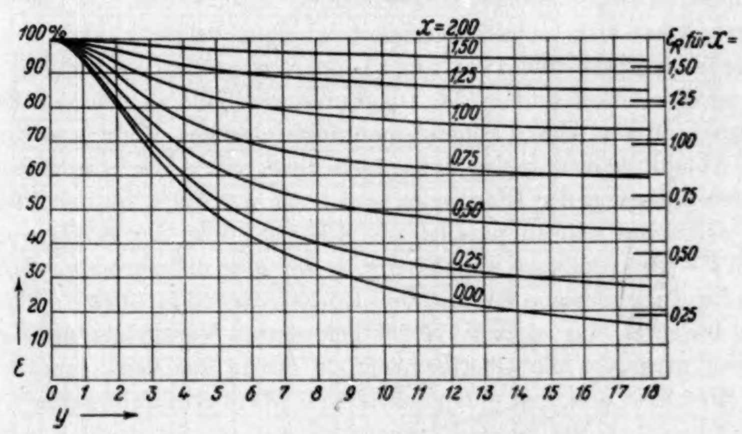


Abb. 3. Die Abhängigkeit des EV von den beiden Parametern x und y. Der durch einen horizontalen Strich am rechten Rand angedeutete asymptotische Wert für große y ist der Anteil, der jeweils vom Rückstoß herrührt.

Diagramm wurde dadurch erhalten, daß zunächst für vorgegebene x- und y-Werte mit Hilfe der Gleichungen (60:14) bis (60:15b) das jeweilige ε_D berechnet wurde. Man erhält so eine Schar von Kurven in einem EV-y-Diagramm für verschiedene x-Werte, wie sie Abb. 3 ausschnittsweise wiedergibt[2]). Mit Hilfe dieser Kurvenschar und den

[1]) Vgl. insbesondere S. 194 die vier Gleichungen (60 : 24) bis (60 : 27).

[2]) Die Abbildung dient hier nur zur Veranschaulichung. Für die Aufstellung von Abb. 4 und den praktischen Gebrauch muß als Abszisse log y aufgetragen und für die Bereiche $x = 1$ bis 0'1, $x = 0'1$ bis 0'01 und $x = 0'01$ bis 0'001 der Ordinatenmaßstab jeweils größer gewählt werden. Vgl. die x- und y-Werte von Abb. 4.

bekannten Beziehungen zwischen den x- und y-Werten der beiden verwendeten Emanationen [vgl. (60:26) und (60:27)] folgt dann das in Abb. 4 noch einmal abgebildete und etwas ergänzte Diagramm. Die Aufstellung eines solchen Diagramms erfordert zwar mehrere Tage Rechenarbeit, dieser einmalige Aufwand ermöglicht dann aber eine sehr bequeme und schnelle Ermittlung von x und y, also der Oberflächengröße [nach Gleichung (3)] und der Diffusionskonstanten [nach Gleichung (4)]. Für die praktische Verwendung wird man sich natürlich das Diagramm in größerem Maßstabe als in Abb. 4 und mit etwas dichterer Folge der x- und y-Werte auftragen.

In (60), S. 195, wird noch ein „Fall 1" dargestellt, wonach sich unter bestimmten Voraussetzungen y_{Tn} und x_{Tn} mittels zweier Gleichungen: (60:28) und (60:29) errechnen lassen. Diese Art der Auswertung hat sich als nicht geeignet erwiesen, da die x_{Tn}-Werte sehr ungenau werden, und zwar um so mehr, je größer das EV (Rn) ist. Es ist also besser, immer das Diagramm zur Hilfe zu nehmen. Beim Betrachten von Abb. 4 erkennt man aber folgendes: Zieht man durch die Abbildung von unten links nach oben rechts die Diagonale, so laufen links von der Diagonalen und noch ein Stück darüber hinaus die x-Kurven nahezu parallel zur Abszisse, d. h. die x-Werte sind vom EV (Rn) praktisch unabhängig, so daß man ohne größeren Fehler das für Tn gemessene EV mit dem Rückstoßanteil identifizieren darf. Das bedeutet aber, daß die S. 101 geforderten Voraussetzungen vorliegen, man also die Oberflächengröße direkt aus dem gemessenen EV (Tn) bzw. aus dem entsprechenden x-Wert ermitteln kann.

β) Tn-An-Messungen.

Für gleichzeitige Messung mit Thoron und Actinon lauten die entsprechenden Gleichungen zu (60:26) und (60:27):

$$x_{An} = x_{Tn}. \tag{8}$$

$$y_{An} = 3{\cdot}73\, y_{Tn}. \tag{9}$$

Gleichung (8) folgt daraus, daß die Rückstoßreichweiten von Tn und An praktisch gleich groß sind [siehe (60) S. 201]; Gleichung (9) ergibt sich einfach aus der Definitionsgleichung (2) für y beim Einsetzen der Zerfallskonstanten von Tn und An. In Abb. 5 ist das zu Abb. 4 analoge Diagramm dargestellt zum Ablesen der x- und y_{Tn}-Werte aus den gemessenen EV für Tn und An[1]). Den Bedingungen

[1]) Zur Konstruktion von Abb. 5 diente wieder das EV-y-Diagramm (Abb. 3) in Verbindung mit den Gleichungen (8) und (9).

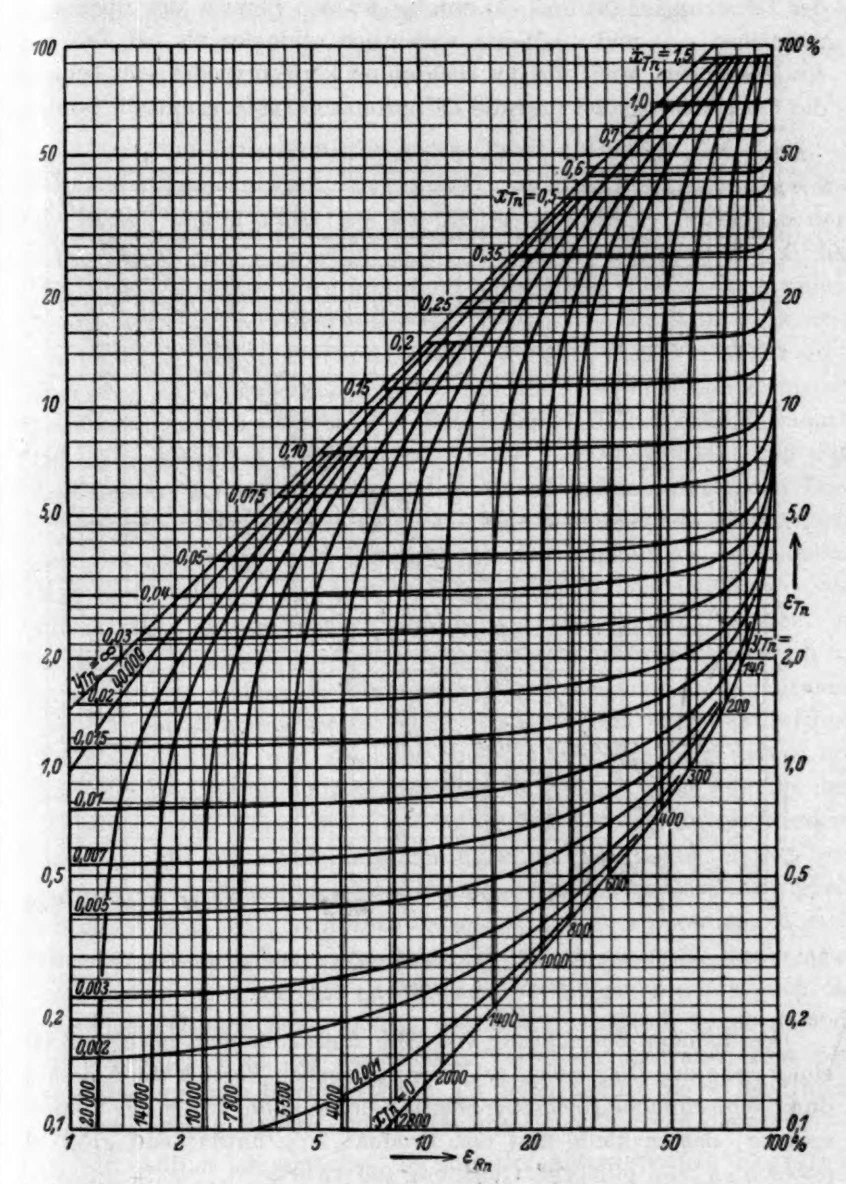


Abb. 4. Diagramm zum Ablesen von x_{Tn} und y_{Tn} aus den gemessenen Werten von ε_{Tn} und ε_{Rn}.

der Gleichungen (8) und (9) zufolge ist der Bereich der überhaupt möglichen ε_{Tn}- und ε_{An}-Werte wesentlich schmaler als bei *Tn*- und *Rn*-Messungen. Mit Hilfe des Diagramms können wieder sehr bequem die Oberflächengröße und die Diffusionskonstante ermittelt werden.

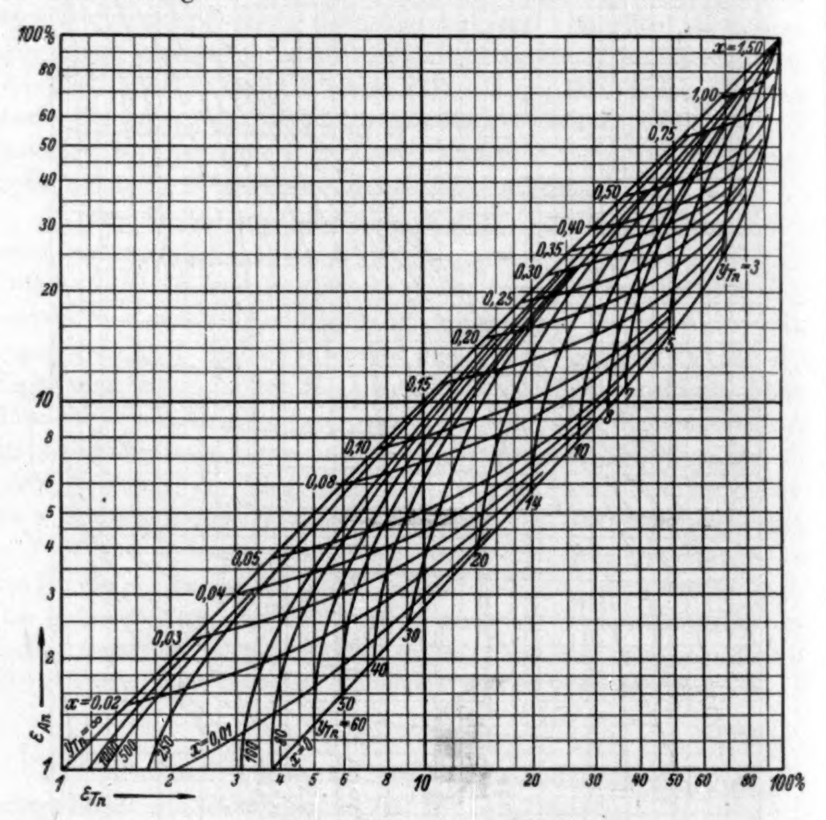


Abb. 5. Diagramm zum Ablesen von x und y_{Tn} aus den gemessenen Werten von ε_{Tn} und ε_{An}.

Bei näherer Betrachtung von Abb. 5 erkennt man noch, daß für einen nahe der Diagonalen ($y_{Tn}=\infty$) gelegenen Bereich die Ablesung durch eine einfache Rechnung ersetzt werden kann. Unter der Voraussetzung, daß x klein und das Produkt $x \cdot y$ hinreichend groß ist (etwa $x \cdot y > 5$), gilt [vgl. Gleichung (60:15b)]:

$$\varepsilon_{Tn} = \varepsilon_R + \frac{3}{y_{Tn}}$$

und

$$\varepsilon_{An} = \varepsilon_R + \frac{3}{y_{An}}.$$

Mit Hilfe von Gleichung (9) folgt daraus die Beziehung:

$$\varepsilon_R = 1{\cdot}366 \cdot \varepsilon_{An} - 0{\cdot}366 \cdot \varepsilon_{Tn}. \tag{10}$$

b) Die Analyse von EV-Temperaturkurven.

α) Die Ermittlung der Oberflächengröße.

Im Prinzip könnte, ebenso wie bei den Zimmertemperaturmessungen, die Analyse der EV-Temperaturkurven einfach in der Weise vorgenommen werden, daß einmal die *Tn*-Kurve, einmal die *An*-Kurve gemessen wird, und dann aus den zur übereinstimmenden Temperatur gehörenden beiden EV-Werten aus der Abb. 5 die zugehörigen x- und y-Werte abgelesen werden. Dies Verfahren gibt aber, wie leicht einzusehen, für x, d. h. die Oberflächenänderungen, beliebig ungenaue Ergebnisse: Mit steigender Temperatur wächst der Diffusionsanteil entsprechend einer $e^{-1/T}$-Funktion an, und das beobachtete EV wird sehr bald praktisch allein durch den Diffusionsanteil bedingt (vgl. S. 103). Es ist unmöglich, dann noch den Rückstoßanteil mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Man muß vielmehr in folgender Weise arbeiten: Zunächst wird wie üblich die Temperaturkurve oder Isotherme usw. mit *Tn* oder *An* gemessen. Außerdem wird eine Raumtemperaturkurve aufgenommen in der Weise, daß nach Vorerhitzung auf steigende Temperaturen das EV bei Raumtemperatur gemessen wird, nun aber mit beiden Emanationen (*Tn* und *An* oder auch *Tn* und *Rn*). Aus den so erhaltenen zwei Raumtemperaturkurven kann dann ohne weiteres mit Hilfe von Abb. 4 bzw. 5 die ε_R-Temperaturkurve gezeichnet werden, aus der nun allein die Veränderungen der Oberfläche ohne Überlagerung der gleichzeitigen Veränderung der Diffusionsgeschwindigkeit abzulesen sind. Man trägt dazu die aus ε_R und dem jeweiligen $\bar{A}$ nach Gleichung (3) errechnete spezifische Oberfläche gegen die Temperatur auf, womit nicht nur die Oberflächenänderungen, sondern auch die jeweiligen Oberflächengrößen in absolutem Maßstab gegeben sind. Im folgenden wird das geschilderte Verfahren an Hand eines Beispiels im einzelnen durchgerechnet. Als Beispiel sollen die bei der Untersuchung eines γ-*FeOOH*-Präparates erhaltenen Kurven dienen[1]).

In Abb. 6 ist zunächst die mit der automatischen Registrierapparatur (I, S. 27) aufgenommene Originalkurve (*Tn*-Messung) bei

---

[1]) Das γ-*FeOOH* wurde nach der Urotropin-Methode von O. Glemser, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 158 gewonnen.

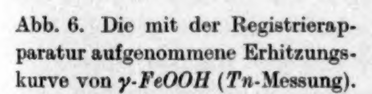
gleichmäßigem Hocherhitzen des Präparates (mit 10° pro Minute) abgebildet[1]). In Abb. 7a ist die Temperaturkurve mit dem EV als Ordinatenmaßstab aufgetragen, außerdem die Raumtemperaturkurven[2]) einmal mit Tn und einmal mit An gemessen[3]). Die unterste Kurve stellt die aus diesen beiden Kurven ermittelten Veränderungen des Oberflächenanteils ε_R dar; mit ihrer Hilfe wurde die Kurve in Abb. 7b erhalten, die die Veränderungen der Oberflächengröße mit steigender Temperatur wiedergibt. In Tabelle 1 sind die zugehörigen Zahlenwerte eingetragen. Die Spalten 2 und 5 geben die nach Erhitzen auf die angegebene Temperatur anschließend bei Raumtemperatur gemessenen Aktivitäten. In Spalte 3 bzw. 6 wurden diese α-Aktivitäten (bezogen auf 1 mg) durch die für alle Präparate konstante

Tabelle 1. Die Ermittlung der Oberflächenänderungen durch Analyse des EV. Beispiel: γ-$FeOOH \rightarrow \gamma$-$Fe_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Fe_2O_3$.

Vor-erh. Temp. °C	*Tn*-Werte			*An*-Werte			x	ε_R	$\bar{A}$	O_s
	ΔJ_A[4]) mm	$\frac{A_\alpha}{A_\beta}$[5])	ε_{Tn} %	ΔJ_A mm	$\frac{A_\alpha}{A_\beta}$	ε_{An} %		%		m²/g
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
20	—	—	49·7[6])	—	—	35·1[7])	0·41	30·3	13·2	11·0
100	91·3	0·0993	46·0	32·7	0·0563	31·0	0·36	26·8	14·3	9·0
150	69·8	0·0954	45·5	26·0	0·0562	31·5	0·37	27·3	14·6	9·0
200	93·1	0·0960	46·3	32·9	0·0540	30·1	0·35	26·0	14·9	8·4
225	65·7	0·1007	50·4	22·8	0·0553	32·5	0·37	27·3	15·3	8·6
250	70·4	0·1128	53·9	23·9	0·0607	33·9	0·37$_5$	27·8	16·2	8·2
300	94·7	0·1110	52·0	31·3	0·0580	31·5	0·35	26·0	17·7	7·1
350	83·5	0·1007	48·7	27·4	0·0523	29·8	0·32$_5$	24·1	17·0	6·5
400	78·0	0·0927	45·1	25·4	0·0478	27·1	0·28$_5$	21·3	17·9	5·7
450	58·5	0·0762	37·8	19·3	0·0397	22·5	0·24	18·0	18·0	4·8
500	52·5	0·0516	26·3	16·2	0·0252	14·7	0·15	11·2	18·0	3·0
600	26·0	0·0240	12·3	7·4	0·0108	6·5	0·065	4·9	18·1	1·3
700	37·9	0·0145	7·0	6·6	0·0040	2·6	0·018	1·3$_5$	18·2	0·36
800	18·5	0·0072$_4$	3·4	5·2	0·0032$_3$	1·9	0·020	1·5	18·3	0·39
1000	4·5	0·0046$_4$	2·3	1·2$_3$	0·0019$_8$	1·2	0·012	0·9	18·4	0·24

[1]) ΔJ_A = Änderung des Anodenstromes, der dem EV proportional ist. [2]) „Ohne Vorbehandlung", vgl. I, S. 31. [3]) Ein Vorteil des Verfahrens ist es, daß die Präparate nach der Vorerhitzung für die Raumtemperaturmessungen überhaupt nicht aus dem Ofen entfernt zu werden brauchen (was wegen ihrer großen Hygroskopizität von Wichtigkeit ist). [4]) Der Ausschlag des Spiegelgalvanometers auf dem Film in Millimeter. Bei Elektroskopmessungen also statt dessen die α-Aktivität. [5]) $\frac{A_\alpha}{A_\beta} = \frac{\Delta J_A \text{ je mg}}{\beta\text{-Aktivität je mg}}$. [6]) Mittel aus 16 Messungen, die zwischen 48·3 und 50·4% lagen. [7]) Mittel aus 6 Messungen, die zwischen 34 und 37% lagen.

Aktivität bei der β-Messung (je mg Einwaage) dividiert. Werden diese Zahlen mit dem Standardfaktor F_{St} (vgl. I, S. 19) des betreffenden Tages multipliziert, so ergeben sich die in Spalte 4 und 7 eingetragenen EV-Werte. Aus dem Diagramm der Abb. 5 wird der zu der gemessenen EV-Kombination gehörige x-Wert abgelesen (Spalte 8) und daraus nach Gleichung (1) oder einfacher aus Abb. 1 die Größe des ε_R bestimmt. In der letzten Spalte von Tabelle 1 sind schließlich die aus den so ermittelten ε_R-Werten nach Gleichung (3) berechneten spezifischen Oberflächen eingetragen. Die jeweilig einzusetzenden Werte von $\bar{A}$ sind in der vorletzten Spalte angeführt.



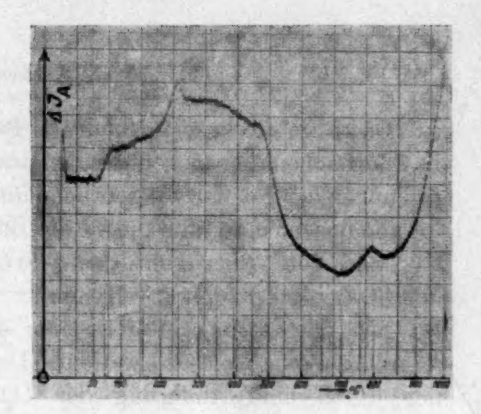


Abb. 6.

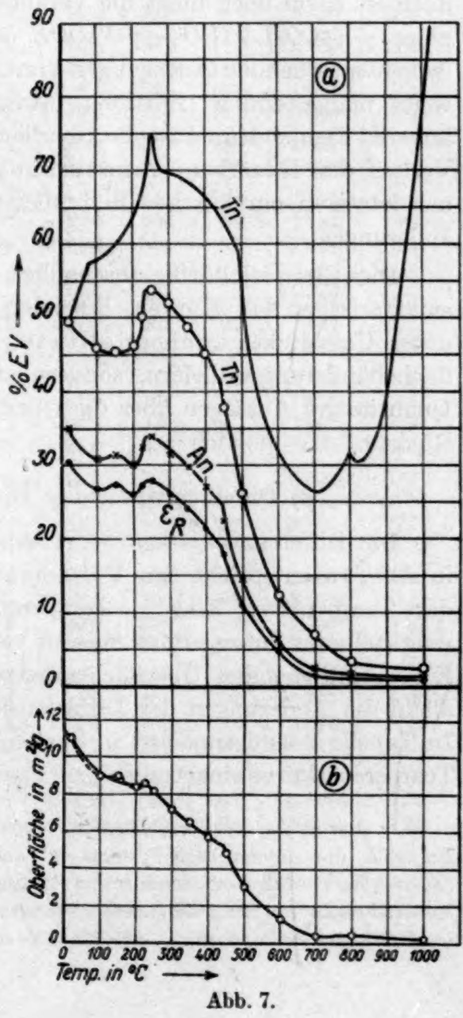


Abb. 7.

Abb. 6. Die mit der Registrierapparatur aufgenommene Erhitzungskurve von *γ-FeOOH* (*Tn*-Messung).

Abb. 7a. Die Raumtemperaturkurven von *γ-FeOOH* bei *Tn*- und bei *An*-Messung und die daraus errechnete ε_R-Temperaturkurve.

Abb. 7b. Die Oberflächenveränderungen beim fortlaufenden Erhitzen von *γ-FeOOH*.

Das Ergebnis zeigt folgendes[1]: Bei niedrigen Temperaturen weist die Oberflächenkurve gegenüber den Raumtemperaturkurven, besonders gegenüber der *Tn*-Kurve, deutliche und wesentliche Unterschiede auf; vor allem sieht man, daß die starke Erhöhung der EV-Werte zwischen 200° und 250° (hier geht das γ-*FeOOH* in γ-Fe_2O_3 über) auf der Oberflächenkurve praktisch fehlt. Aus der starken Erhöhung des EV darf also keinesfalls eine dementsprechende Oberflächenvergrößerung abgelesen werden. Der EV-Anstieg muß vielmehr hier durch eine Änderung der Diffusionsmöglichkeiten zustande kommen (vgl. unten). Die ε_R-Kurve gibt schon ein richtigeres Bild, doch ist darin noch nicht die Veränderung der Substanz, der Übergang $\gamma\text{-}FeOOH + H_2O \rightarrow \gamma\text{-}FeOOH \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3$, d. h. die dementsprechenden Änderungen von $\bar{A}$, dem für die Rückstoßreichweite maßgebenden „mittleren Atomgewicht", berücksichtigt. Bei höheren Temperaturen ist die Oberflächenkurve in ihrem allgemeinen Verlauf den Raumtemperaturkurven ganz ähnlich, doch erhält man aus letzteren ein falsches Bild über das Ausmaß der Oberflächenänderungen.

Dies Beispiel dürfte anschaulich klar gemacht haben, daß die summarischen EV-Kurven, besonders die mit *Tn* aufgenommenen, unter Umständen auch qualitativ kein richtiges Bild der Oberflächenänderungen liefern, sondern erst analysiert werden müssen. Quantitative Aussagen über die Oberflächengröße sind nur aus dem Rückstoß-EV möglich[2].

β) Die Ermittlung der Diffusionskonstanten.

Die Differenz zwischen der Temperaturkurve und der ε_R-Kurve in Abb. 7a entspricht den Veränderungen des Diffusionsanteils mit der Temperatur. Eine ε_D-Temperaturkurve besitzt jedoch kein unmittelbares Interesse, es müssen vielmehr erst die das Diffusions-EV beeinflussenden Oberflächenänderungen eliminiert werden, um allein die Änderungen der Diffusionskonstanten ablesen zu können. In Tabelle 2 sind zunächst in Spalte 2 die EV-Werte der laufenden Temperaturkurve eingetragen[3], in Spalte 3 die dazugehörigen x-Werte

---

[1]) Hier interessieren vor allem die Ergebnisse im Hinblick auf die Methodik. Bezüglich des untersuchten Systems vgl. auch W. Schröder (75). [2]) Es sei daran erinnert, daß die Trennung von Rückstoß- und Diffusions-EV nicht an das Vorhandensein von *An* gebunden ist, sondern auch in anderer Weise durchgeführt werden kann (siehe vorn). [3]) Die EV sind Mittelwerte der in Abb. 6 abge-

Tabelle 2.

Die Ermittlung der Diffusionskonstanten durch Analyse des EV.

Temp. °C	EV %	x	$x^2 \cdot 10^4$	y_{Tn}	y^2_{Tn}	R in Å	$R^2 \cdot 10^{12}$	$\log D \cdot 10^{14}$	$\frac{10^4}{T_{abs.}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20	49·7	0·41	1680	7·3	53·3	330	10·9	0·191	34·1
50	54·1	0·38$_5$	1480	5·8	33·6	318	10·1	0·411	31·0
75	57·2	0·37	1370	5·1	26·0	310	9·6	0·534	28·7
100	57·5	0·36	1300	4·9	24·0	306	9·4	0·583	26·8
125	59·2	0·36$_5$	1330	4·6$_5$	21·2	304	9·2	0·617	25·1
150	60·3	0·37	1370	4·5	20·3	303	9·2	0·623	23·7
175	61·7	0·36	1300	4·2$_5$	18·0	315	9·9	0·730	22·3
200	63·5	0·35	1230	3·9$_5$	15·6	341	11·6	0·885	21·2
225	69·5	0·37	1370	3·3$_5$	11·2	332	11·0	0·958$_5$	20·1
250	74·9	0·37$_5$	1410	2·8$_5$	8·1	325	10·6	1·071	19·1
275	69·9	0·36$_5$	1330	3·2$_5$	10·6	320	10·2	0·963	18·2
300	69·5	0·35	1230	3·2$_5$	10·6	317	10·1	0·993	17·5
350	68·1	0·32$_5$	1060	3·3$_5$	11·2	315	9·9	1·025	16·1
400	66·3	0·28$_5$	813	3·4	11·6	314	9·9	1·124	14·9
450	62·7	0·24	576	3·7	13·7	308	9·5	1·184	13·8
475	60·0	0·19	360	3·8$_5$	14·8	304	9·2	1·341	13·4
500	53·2	0·15	225	4·6	21·1	302	9·1	1·386	12·9
525	43·5	0·12	139	6·0	36·0	302	9·1	1·363	12·5
550	38·0	0·093	87	6·9$_5$	47·7	302	9·1	1·444	12·2
575	34·5	0·076	58	7·8	60·9	302	9·1	1·515	11·8
600	32·5	0·065	42·6	8·4	70·6	302	9·1	1·584	11·5
625	30·1	0·047	21·6	9·0	81·0	302	9·1	1·816	11·1
650	29·4	0·033	11·1	9·1	82·7	301	9·1	2·095	10·8
675	27·4	0·024	5·76	9·8	96·0	301	9·1	2·315	10·5$_5$
700	26·1	0·018	3·25	10·5	110·0	301	9·1	2·505	10·3
725	26·6	0·016	2·56	10·2	104·0	301	9·1	2·641	10·0
750	28·4	0·013	1·78	9·4	88·2	301	9·1	2·861	9·77
775	30·5	0·016	2·56	8·7	75·7	300	9·0	2·770	9·55
800	31·4	0·020	4·00	8·4	70·6	300	9·0	2·607	9·32
825	30·2	0·018$_5$	3·43	8·8	77·5	300	9·0	2·633	9·11
850	31·8	0·017	2·90	8·3	69·0	300	9·0	2·756	8·91
875	34·4	0·016	2·56	7·6	57·8	300	9·0	2·887	8·72
900	39·3	0·015	2·25	6·5	42·3	300	9·0	3·079	8·53
925	48·3	0·014	1·96	4·9$_5$	24·5	300	9·0	3·377	8·35
950	58·5	0·013	1·69	3·8	14·4	300	9·0	3·671	8·18
975	68·0	0·012$_5$	1·56	2·9$_5$	8·7	300	9·0	3·925	8·01
1000	76·5	0·012	1·44	4·2$_5$	5·1	300	9·0	4·191	7·86
1025	89·8	0·012	1·44	1·4	1·96	300	9·0	4·607	7·71
1050	99·5	0·012	1·44	0·4	0·16	300	9·0	5·695	7·56

bildeten und zweier weiterer Kurven. Der Verlauf der verschiedenen Kurven ist völlig identisch, die jeweilige Höhe des EV in nahen Grenzen übereinstimmend, wie man beim Vergleich der Mittelwerte in Tabelle 2 mit der Abb. 6 erkennt.

(aus Tabelle 1 und Abb. 7a). Aus dem EV und diesen x-Werten ist mit Hilfe des Diagramms der Abb. 3 der zweite Parameter, das jeweilige y_{Tn}, abzulesen (Spalte 5). Zur Berechnung von D nach Gleichung (4) fehlt dann nur noch die Rückstoßreichweite R.

Für die Ermittlung der Rückstoßreichweite wurde bereits in (60) die Beziehung

$$R = 83 \cdot \frac{\bar{A}}{\varrho} \text{ Å} \tag{11}$$

abgeleitet (der Zahlenfaktor gilt für Tn und An). Hier sei ergänzend die Berechnung für den Fall eines Gemisches kurz behandelt. Als Beispiel diene das γ-$FeOOH$, das einen Gesamtwassergehalt von 16˙9%, d. h. 0˙36 Mol H_2O auf 1 Mol $FeOOH$ besaß. Das Gemisch besitzt dann gleichsam die Formel:

	Fe_1	$O_{2,36}$	$H_{1,72}$
A = Atomgewicht:	55˙87	16	1
B = Bremsvermögen[1]):	2˙4	1˙05	0˙21
A/B:	23˙2	15˙2	4˙76

$$\overline{A/B}: \quad \frac{23{\cdot}2 + 35{\cdot}9 + 8{\cdot}10}{1 + 2{\cdot}36 + 1{\cdot}72} = 13{\cdot}24^{2)}$$

abgekürzt: $\bar{A} = 13{\cdot}2$.

Nach Ermittlung der mittleren Dichte aus:

$$\frac{100}{\varrho_m} = \frac{a}{\varrho_1} + \frac{b}{\varrho_2}, \tag{12}$$

wobei a und b die Anteile der Komponenten in Gewichtsprozenten sind, kann die Rückstoßreichweite im Gemisch berechnet werden (für das γ-$FeOOH$ folgt $\varrho_m = 3{\cdot}3$ und $R = 330$ Å).

Bei der fortschreitenden Erhitzung verliert das γ-$FeOOH$ zunächst das überschüssige Wasser und wandelt sich dann, wie bekannt, zunächst in γ-Fe_2O_3, schließlich in α-Fe_2O_3 um. Die aus parallel laufenden gewichtsanalytischen und Röntgenmessungen beobachteten Gewichtsabnahmen und Umwandlungstemperaturen (letztere sind in Abb. 8 mit eingezeichnet) erlauben die jeweils zutreffenden $\bar{A}$- und R-Werte zu berechnen. Die Ergebnisse für R sind in Spalte 7 der Tabelle 2 eingetragen[3]). Damit sind alle Faktoren zur Berechnung

---

[1]) Vgl. Abb. 7 in (60). [2]) Ohne Berücksichtigung der verschiedenen Bremsvermögen würde sich $\bar{A}$ = 18˙8 ergeben. [3]) In anderen Fällen wird es vielfach genügen, einen plausiblen Mittelwert für R einzusetzen.

von D bekannt, das Ergebnis findet sich in Spalte 9 und Abb. 8. Man erkennt hinsichtlich der Methodik für die Auswertung der EV-Kurven folgendes:

1. Die Diffusionsverhältnisse bei den niedrigsten Temperaturen (etwa 20° bis 100°) werden bei derartigen Substanzen durch Abgabe adsorbierten Wassers, unter Umständen auch durch Adsorptionseffekte (I, S. 25) und dergleichen beeinflußt.

2. Oberhalb von 150° C setzt, wie man deutlich sieht, ein neuer, die Diffusion beschleunigender Vorgang ein (Abgabe des Konstitutionswassers und Übergang in γ-Fe_2O_3). Auf dieser erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit beruht die Erhöhung des EV sowohl auf der laufenden wie auf den Raumtemperaturkurven. Bei der Temperatur 250° liegt die Spitze der Temperaturkurve (Abb. 6 und 7a). Daß dieser Punkt im logarithmischen Diagramm vollständig herausfällt, ist nur

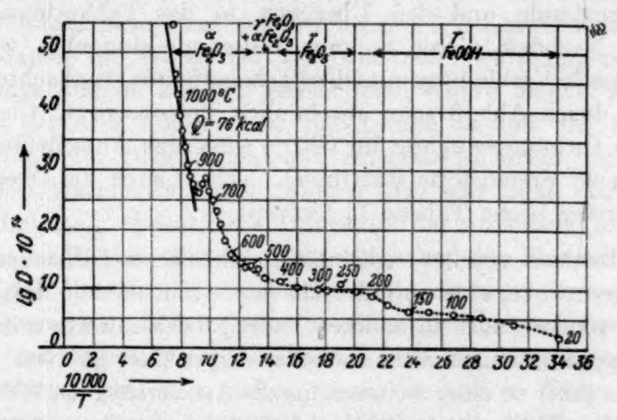


Abb. 8. Die Änderungen der Diffusionskonstante bei der Diffusion von Emanation in γ-*FeOOH* mit fortschreitender Erhitzung.

ein weiterer Beweis dafür, daß es sich hier um einen „Spitzeneffekt" handelt. Die extrem erhöhte Emanationsabgabe beruht nicht auf einer ebensolchen Erhöhung der Diffusionskonstanten, sondern beweist nur die mit der ansteigenden Temperatur schließlich besonders große Geschwindigkeit des Vorganges (vgl. I, S. 34). Bei Messungen mit *An* ist diese Spitze dementsprechend auch nicht vorhanden.

3. Zwischen 250° und 750° C findet kein einheitlicher Diffusionsvorgang statt, d. h. die Diffusion kann nicht durch die Beziehung

$D = A \exp. -Q/RT$ mit einheitlichen Werten für die Konstanten dargestellt werden, sondern der Temperaturkoeffizient der Diffusion wächst ständig an. Es handelt sich hier offenbar um den Übergang zu dem erst bei höheren Temperaturen vorhandenen Zustand eingestellten Fehlordnungsgleichgewichtes (im Sinne C. WAGNERS). Auf den natürlich vorhandenen irreversiblen Fehlbauzuständen kann die kontinuierliche Zunahme des Temperaturkoeffizienten nicht beruhen, da sie, wie „Wiederholungskurven" (I, S. 32) beweisen, reversibel ist.

4. Zwischen 750° und 900° C findet eine wesentliche Veränderung der Diffusionsverhältnisse statt, die in Abb. 8 viel eindeutiger in Erscheinung tritt als auf der Temperaturkurve. (Der Vorgang ist irreversibel, und es handelt sich dabei offenbar um das bereits in (60) S. 209/210 behandelte „Auftauen", d. h. die Ausheilung der Fehlbauzustände und den Übergang in das Fehlordnungsgleichgewicht. Nachdem dieser Vorgang bisher nie eindeutig, weil möglicherweise in Verbindung mit Oberflächeneffekten, beobachtet wurde, wird er durch Abb. 8 sehr anschaulich demonstriert. Gleichzeitig mit dem Ordnungsvorgang im Gitter wird eine Ausscheidung noch vorhandener Fremdstoffe stattfinden, worauf auch die Oberflächenvergrößerung [siehe Tabelle 1] hinweist.)

5. Oberhalb von 900° scheint ein einheitlicher Diffusionsvorgang vorzuliegen, wobei aber auffällt, daß (nicht nur bei dem dargestellten Beispiel, sondern auch in anderen Fällen) die Meßwerte mit steigender Temperatur immer noch steiler ansteigen (hier ab 1000° bemerkbar). Dies führt zu einer weiteren für die Auswertung der EV-Kurven wesentlichen Erkenntnis. Bei der Aufnahme von Temperaturkurven des *γ-FeOOH* bis zu Temperaturen über 1000° C erreichten die Kurven schon vor 1100° ein EV von 100% und bei 1200° errechneten sich aus der Höhe der registrierten Kurven sogar scheinbare EV-Werte bis zu 150%[1]), bevor dann bei noch weiter gesteigerter Temperatur ein steiler Abfall, offenbar infolge starker Rekristallisation, einsetzte. Berechnet man die Aktivierungswärme des Diffusionsvorganges entsprechend der in Abb. 8 gezeichneten Geraden, so ergibt sich ein Wert von $Q = 76$ kcal, der ganz sicher viel zu hoch ist. Alle diese Beobachtungen führen zu dem Schluß, daß bei der laufenden Hoch-

---

[1]) Gleichartige Beobachtungen wurden von SCHRÖDER (76) mitgeteilt.

erhitzung der letzte Anstieg des EV bei den hohen Temperaturen viel zu steil ist. Dies kann sicher in vielen Fällen durch den mehrfach genannten „Spitzeneffekt" gedeutet werden. Den Beweis dafür, daß der letzte steile Anstieg der Fe_2O_3-Kurve in Abb. 6 nicht wirklich dem Temperaturkoeffizienten der Edelgasdiffusion entspricht, erbringt die in (60) Fig. 11 gezeichnete Kurve. Bei dieser wurde nicht fortlaufend, sondern stufenweise isotherm jedesmal bis zur Konstanz der Aktivität erhitzt, so daß stationäre Zustände beobachtet wurden. Die aus dieser Kurve berechnete Aktivierungswärme für hohe Temperaturen (Fehlordnungsgleichgewicht) beträgt rund 40 kcal (siehe S. 122). Erst die Untersuchung bei stationären Verhältnissen liefert somit ein wahres Bild der Edelgasdiffusion, eine Tatsache, auf die in anderem Zusammenhang schon früher [(60) 217] und auch von COOK (61) hingewiesen wurde.

6. Es ist allgemein etwas über die Reproduzierbarkeit und Sicherheit der Meßpunkte einer solchen $\log D - 1/T$-Kurve zu sagen. In Abb. 8 fallen die Werte bei 475° und 500°, in geringerem Maße auch einige andere, aus der gezeichneten Kurve heraus. Beim Betrachten der Abb. 7 sieht man, daß gerade ab 450° der besonders steile Abfall der Oberflächenkurve einsetzt. In einem Temperaturgebiet derart schneller Veränderungen wird sehr leicht der Fall eintreten, daß das Präparat beim Aufnehmen der laufenden Temperaturkurve sich z. B. bei 500° in einem etwas anderen Zustand befindet als bei der Messung des zugehörigen Raumtemperaturwertes. Ein geringfügiges, z. B. höheres oder längeres, Erhitzen vor Bestimmung der EV bei Raumtemperatur kann hierzu die Ursache sein. Vernünftigerweise wird man daher, wenn das Gebiet dieser schnellen Veränderungen gerade besonders interessiert, die Messungen mit geringerer Erhitzungsgeschwindigkeit durchführen. Die geschilderte Berechnungsweise bringt es weiterhin zwangsläufig mit sich, daß in die D-Werte sowohl die Fehler der Oberflächenkurve (x-Werte) wie die der y-Werte eingehen, so daß sich relativ kleine Beobachtungsfehler in dem Werte der Diffusionskonstanten stark auswirken. Man beachte bei dem angeführten Untersuchungsbeispiel, wie trotzdem in dem ganzen Temperaturgebiet zwischen 250° und etwa 700° die Temperaturkurve abfällt und noch dazu sehr verschieden stark, nach Eliminierung der Oberflächenänderung aber ein dauernder Anstieg der Diffusionskonstanten mit der Temperatur, wie zu fordern ist, resultiert. Man ersieht daraus, daß die der Auswertung zugrunde-

liegenden theoretischen Vorstellungen und Ansätze das Wesentliche des Emaniervorganges richtig erfassen und wiederzugeben vermögen. — Auf eine Reproduzierbarkeit der $\log D - 1/T$-Kurve ist, infolge der großen Empfindlichkeit gegenüber Meßfehlern, besonderer Wert zu legen. Die sorgfältige, wiederholte Messung der ε_R-Kurve (Abb. 7a) ist nicht so sehr der Oberflächenänderungen halber notwendig, als vielmehr zur Sicherheit der x-Werte, von denen die $\log D$-Kurven (die y-Werte) ebenso stark beeinflußt werden wie von der Größe des gemessenen EV.

Als Ergebnis der Betrachtungen über die Auswertung der EV-Kurven im Hinblick auf die Edelgasdiffusion kann somit im wesentlichen folgendes festgehalten werden. Die Analyse der summarischen EV-Kurven ermöglicht es, die Veränderungen der Fremddiffusionskonstante und damit auch der Struktur des Präparates mit steigender Temperatur zu beobachten, ungestört von den gleichzeitig verlaufenden Oberflächenänderungen. Meßfehler machen sich in den errechneten Resultaten stärker bemerkbar als bei der Oberflächenbestimmung. Der Temperaturkoeffizient der Temperaturkurven kann wesentlich zu hoch und im Zusammenhang damit scheinbare EV-Werte über 100% gefunden werden. An Stelle der laufenden Erhitzung muß dann die Beobachtung der stationären EV-Werte treten, um den wahren Temperaturkoeffizienten der Edelgasdiffusion zu finden[1]). Es ist zu betonen, daß die experimentellen Erfahrungen bisher auf die Untersuchung einiger weniger Oxydpräparate und deren Auswertung beschränkt sind. Über die Eigenarten der Strukturuntersuchung mit Hilfe der Edelgasdiffusion nach Einbau radioaktiver Atomarten wird im Teil III noch einiges zu sagen sein.

4. Die Ermittlung der Aktivierungsenergie der Edelgasdiffusion nach Vorerhitzung.

a) Das Verfahren und die Ergebnisse beim α-Fe_2O_3.

Es wurde einleitend zu diesem Kapitel schon bemerkt, daß der Temperaturkoeffizient der Edelgasdiffusion auch aus Messungen mit

[1]) Es hat sich allerdings gezeigt, daß auch bei Beobachtung stationärer EV-Werte in den $\log D - \frac{1}{T}$-Kurven bei den höchsten Temperaturen zu große Temperaturkoeffizienten auftreten können. Darauf, wie auf die auffallende Erscheinung des Auftretens äußerst kleiner Temperaturkoeffizienten für die Diffusion bei niedrigen Temperaturen (siehe Abb. 8), soll in Teil III eingegangen werden.

nur einer Emanation ermittelt werden kann. Dies gelingt bei Benutzung vorerhitzter Präparate mit reversiblen EV-Kurven. Wird nämlich ein Präparat hinreichend lange vorerhitzt und dann eine EV-Temperaturkurve zwischen Zimmertemperatur und Vorerhitzungstemperatur aufgenommen, so ändert sich die Oberfläche mit Sicherheit nicht mehr, d. h. ε_R ist konstant. In (60), S. 206ff., wurde in dieser Weise die Thorondiffusion in α-Fe_2O_3 untersucht und für die Aktivierungsenergie 39·5 kcal gefunden.

Für die Rechnung mußte zunächst ein plausibles Rückstoß-EV und damit ein bestimmter x-Wert angenommen werden. Mit Hilfe des EV-y-Diagramms (Abb. 3) oder auch von Abb. 4 wird dann aus ε_D und x das zugehörige y_{Tn} abgelesen und die $\log y$-$1/T$-Kurve gezeichnet. Aus dem bei hohen Temperaturen geradlinigen Teil dieser Kurve wird die Aktivierungsenergie ermittelt nach der aus Gleichung (6a) folgenden Beziehung:

$$Q = \frac{2 \cdot R}{0{\cdot}4343} \cdot \frac{\log y_2/y_1}{1/T_2 - 1/T_1} \text{ cal/Mol.} \qquad (13\text{a})$$

Bei konstantem x-Wert genügt für die Ermittlung von Q natürlich die Auftragung von $\log y$ an Stelle von $\log D$. Aus den D-Werten würde sich Q entsprechend Gleichung (6) berechnen nach:

$$Q = \frac{R}{0{\cdot}4343} \cdot \frac{\log D_1/D_2}{1/T_2 - 1/T_1} \text{ cal/Mol.} \qquad (13)$$

Diese Aktivierungswärme entspricht dem Zustand eingestellter Fehlordnung, wie er bei hinreichend hoher Temperatur vorliegt. Die anfänglich willkürliche Festsetzung von x hat auf den Q-Wert im Bereich der hohen Temperaturen praktisch keinen großen Einfluß. Mit Hilfe der in (60) entwickelten Theorie über die Temperaturabhängigkeit bei eingefrorener Fehlordnung, d. h. bei tiefen Temperaturen [vgl. Gleichung (60:48)], kann außerdem rückwärts das ε_R und damit auch der ε_R-Wert bei Zimmertemperatur bestimmt und mit dem anfangs eingeführten verglichen werden. Stimmen beide nicht hinreichend überein, so kann ein besserer Wert festgesetzt und damit von neuem gerechnet werden, bis befriedigende Übereinstimmung erzielt ist. Damit hat man dann auch den Absolutwert der Diffusionskonstanten gefunden. Für das genannte α-Fe_2O_3 ergab sich z. B. im Gebiet des eingestellten Fehlordnungsgleichgewichtes (oberhalb 960° K)

$$D = 1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}\, e^{-39500/R \cdot T} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Der beschriebene Weg ist natürlich etwas mühsam. Kennt man dagegen ε_R, so kann von vornherein mit dem richtigen x-Wert gerechnet werden. Man ersieht hieraus wieder den Vorteil einer experimentellen Analyse des EV; jedoch kann, wie beschrieben, die Diffusionskonstante grundsätzlich auch ohne eine solche aus den Wiedererhitzungskurven gefunden werden. Man ermittelt dabei gleichzeitig auch die Diffusionskonstante bei eingefrorener Fehlordnung und die Einfriertemperatur [vgl. auch (60) S. 208]. Der Wert der Aktivierungswärme allein (für das Fehlordnungsgleichgewicht) kann dagegen ohne weiteres aus jeder Wiedererhitzungskurve gewonnen werden. Die irreversiblen Veränderungen der Struktur können natürlich aus diesen EV-Kurven nach Vorerhitzung nicht mehr wie in dem zuvor besprochenen Beispiel des *γ-FeOOH* beobachtet werden.

b) Die Thorondiffusion in Blei nach Versuchen von Seith.

Das geschilderte Verfahren zur Berechnung von Q sei noch an einem anderen Beispiel veranschaulicht. Seith und Küpferle (44) haben die Diffusion von Thoron in Blei zwischen 25° und 615° C nach dem Ansatz:

$$N = \text{const} \cdot \sqrt{D} \tag{14}$$

untersucht. N die in der Zeiteinheit je cm² Oberfläche austretende Emanationsmenge. In der Bezeichnungsweise von (60) ist:

$$N = \frac{N_D}{4\pi \cdot r_0^2} = \varepsilon_D \cdot \frac{r_0 \cdot C \cdot A}{3}. \tag{15}$$

Für den einfachsten Fall ($x \ll 1$ und $y \gg 1$) gilt für den Zusammenhang zwischen dem Diffusions-EV und der Diffusionskonstanten die Gleichung (60:15b):

$$\varepsilon_D = \frac{3}{y}. \tag{16}$$

Damit wird

$$N = \frac{C \cdot A}{\sqrt{\lambda}} \cdot \sqrt{D}. \tag{17}$$

Dies ist die von Seith benutzte Beziehung[1]). Sie gilt, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, für den Fall, daß das Diffusions-EV klein ist, was bei der Untersuchung eines Probestückes von metallischem Blei sicher zutrifft (wenigstens bei nicht zu hohen Temperaturen). Weiterhin wird aber entsprechend Gleichung (15) N mit ε_D identifi-

---

[1]) Der Faktor $m/M = 220/224$ ist hier vernachlässigt.

ziert, also vorausgesetzt, daß der Rückstoßanteil neben dem Diffusionsanteil vernachlässigt werden kann. Diese Annahme ist aber für die Messungen bei Zimmertemperatur und auch noch bei etwas erhöhter Temperatur zumindest fragwürdig[1]). Von den Verfassern wurde leider nicht das EV des mit *RdTh* indizierten Bleies, sondern nur die willkürlichen Aktivitäten (also N) gemessen. Sie normieren die N-Werte, indem sie die Diffusionsgeschwindigkeit des Thorons in flüssigem Blei mit der bekannten von Wasserstoff gleichsetzen, und finden als Ergebnis:

$$D = 3{\cdot}1 \cdot 10^{-5} \cdot e^{-2700/RT}\ \mathrm{cm^2/sec}.$$

Tabelle 3.

Auswertung der Messungen von Seith über die Thorondiffusion in Blei.

Temp. °C	Gemessene Aktivität	$x=0$		$x=0$		$x = 0{\cdot}00107$ ($\varepsilon_R = 0{\cdot}08\,\%$)		$\frac{1000}{T_{abs.}}$
		ε_D in %	y_{Tn}	ε_D in %	y_{Tn}	ε_D in %	y_{Tn}	
25	100	0·10	3000	10·0	29·0	0·020	8200	3·36
50	120	0·12	2500	12·0	23·6	0·040	4550	3·10
95	136	0·136	2200	13·6	20·7	0·056	3400	2·72
160	169	0·169	1780	16·9	16·5	0·089	2320	2·31
240	210	0·210	1430	21·0	13·0	0·130	1680	1·95
320	253	0·253	1200	25·3	10·7	0·173	1330	1·69
400	333	0·333	900	33·3	7·85	0·253	960	1·49
540	347	0·347	870	34·7	7·5	0·267	910	1·23
615	370	0·370	810	37·0	6·95	0·290	850	1·13

In Tabelle 3 sind in Spalte 2 die aus der Abbildung von Seith und Küpferle entnommenen Aktivitäten angegeben. Nimmt man nun an, daß ε_R praktisch gleich Null ist, und schätzt man andererseits das ε_D bei Raumtemperatur auf 0·1%, so ergeben sich daraus die in Spalte 4 angeführten y-Werte, die in Abb. 9 gegen die reziproke Temperatur aufgetragen sind. Ein extrem anderer (sicher ganz unzutreffender) Ansatz von $\varepsilon_D = 10\,\%$ ändert für die Aktivierungswärme wenig oder gar nichts, wie früher begründet, und wie die ebenfalls in Tabelle 3 und Abb. 9 eingetragenen Werte beweisen (für die Größe von D ist dagegen das ε_D natürlich von entscheidendem Einfluß). Man erkennt, daß die Werte stark streuen, jedoch kommt der Schmelzpunkt des Bleies deutlich in einem Sprung zum Ausdruck. Will man

[1]) Dies wird auch von Seith in: Diffusion in Metallen, Berlin 1939, S. 34, erwähnt.

trotz der Streuungen die Q-Werte entsprechend den gezeichneten Kurven berechnen, so folgt für das feste Blei $Q = 2{\cdot}1$, für das flüssige Blei $Q = 1{\cdot}1$ kcal. Setzt man andererseits einmal an, daß das bei Raumtemperatur gemessene EV sich zusammensetzt aus $\varepsilon_R = 0{\cdot}08\%$ und $\varepsilon_D = 0{\cdot}02\%$, so ergeben sich die in Tabelle 3, Spalte 7 und 8, angeführten Werte. In der Abb. 9 sieht man, daß zwar der erste Punkt bei 25°, der natürlich weitaus am empfindlichsten für die Festsetzung von ε_R ist, stark herausfällt, daß aber die übrigen

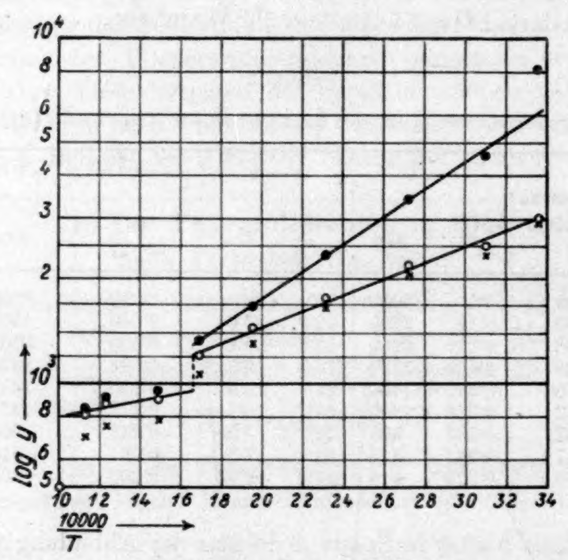


Abb. 9. Die Abhängigkeit des Parameters $y = r_0 \sqrt{\lambda/D}$ von der Temperatur bei der Diffusion von Thoron in Blei (nach Versuchen von SEITH und KÜPFERLE).

Punkte eher besser auf einer Geraden liegen. Für die Aktivierungswärme ergibt sich dann ein höherer Wert, nämlich $Q = 3{\cdot}5$ kcal. Für die Aktivierungswärme im flüssigen Blei ändert sich nicht viel, entsprechend den höheren EV-Werten. Selbst ein Wert von $3{\cdot}5$ kcal für die Aktivierungswärme der Thorondiffusion ist sehr niedrig, worauf auch SEITH bei seinem Wert hinweist. Man kann vermuten, daß dies durch einen stark inhomogenen Einbau des *RdTh* verursacht wird, was sich durch eine Radiographie nachprüfen ließe (vgl. I, S. 7). In einer Arbeit von WERNER (22) findet man ebenfalls eine Temperaturkurve der *Tn*-Diffusion in Blei (allerdings nur zwischen 20° und 110° C), die einen wesentlich größeren Temperatur-

koeffizienten aufweist. Über die Diffusionskonstante D kann ohne Kenntnis der wirklichen Größe des EV hier keine Aussage gemacht werden.

c) Zu den Messungen der Thorondiffusion in verschiedenen Salzen und Oxyden von JAGITSCH.

In einer ganzen Reihe von Arbeiten hat JAGITSCH (65, 66, 70, 71) in der Erkenntnis der komplexen Natur des EV die Aktivierungsenergie der Fremddiffusion aus den EV-Temperaturkurven zu ermitteln versucht, und zwar nach dem Ansatz:

$$A - A_0 = C \cdot e^{-Q/RT}. \tag{18}$$

A = Emanieraktivität, A_0 = Aktivität bei Raumtemperatur. Es wurde also zunächst von der jeweils gemessenen Aktivität die bei Raumtemperatur gemessene abgezogen und dann $\log(A - A_0)$ gegen die reziproke Temperatur aufgetragen und aus dem Neigungswinkel Q-Werte berechnet. Die Identifizierung von A_0 mit dem Oberflächenanteil erfordert, wie S. 101 erörtert wurde, das Zutreffen gewisser Voraussetzungen. Selbst wenn diese erfüllt sind, so ist doch der in Gleichung (18) enthaltene Ansatz, wonach das Diffusions-EV proportional der Diffusionskonstante ist, nicht mit dem wirklichen Vorgang bei der Diffusion des Edelgases zu vereinen; vielmehr fordert die Theorie die Proportionalität des ε_D mit der Wurzel aus der Diffusionskonstanten. Demzufolge hat die korrekte Auswertung nach der schon S. 121 angeführten Gleichung (13) und Ermittlung von D nach Gleichung (4) zu erfolgen. Die Bestimmung des Parameters y aus dem gemessenen EV unter Berücksichtigung des jeweiligen Rückstoßanteils (x-Wertes) wurde im vorstehenden ausführlich dargestellt. Der Rückstoßanteil muß entweder über den ganzen Temperaturbereich konstant sein (Verwendung vorerhitzter Präparate mit reversiblen EV-Kurven), wobei dann statt Gleichung (13) einfacher Gleichung (13a) zur Auswertung dienen kann, oder seine Änderungen müssen durch Analyse des EV, z. B. mit Hilfe zweier Emanationen, bestimmt werden. Natürlich liefert auch Gleichung (18) gerade Linien im logarithmischen Diagramm, doch kann man in ganz grober Näherung sagen, daß alle danach bestimmten Q-Werte um den Faktor 2 zu klein werden müssen.

5. Aussagen über die Kinetik verschiedener Vorgänge.

Erfahrungen über die Untersuchung der Geschwindigkeit physikalischer oder chemischer Vorgänge unter Anwendung der Emaniermethode sind bisher nur wenig vorhanden. Da jedoch gerade auf diesem Gebiet das Verfahren infolge der Möglichkeit zu laufenden und unmittelbaren Beobachtungen unzweifelhafte Vorzüge besitzt, sei auf die vorhandenen Möglichkeiten hingewiesen.

Es wird z. B. möglich sein, die Geschwindigkeit einer Rekristallisation durch EV-Isothermen zu messen. Die unterschiedliche Geschwindigkeit der Wasserabgabe verschiedener Hydratstufen läßt sich qualitativ schon aus einer einfachen Erhitzungskurve, wie z. B. bei LIEBER (55), erkennen. JAGITSCH hat erstmals versucht, die Kinetik von Reaktionen im festen Zustand, nämlich zwischen PbO und SiO_2 (29) und zwischen CaO und SiO_2 (38) zu messen. Wichtig ist es, die Tatsache im Auge zu behalten, daß sowohl die Wasserabgabe wie die Reaktionen und dergleichen Vorgänge nur indirekt durch damit verbundene Änderungen der Oberflächengröße oder der Diffusionsgeschwindigkeit der Emanation sichtbar werden (siehe S. 100). Bei Untersuchung der Reaktionen zwischen festen Stoffen wird also z. B. nur dann eine Aussage über die Geschwindigkeit möglich sein, wenn die Oberflächenausbildung des Reaktionsproduktes sich von der der Komponenten unterscheidet oder wenn die Diffusionskonstante der Edelgasdiffusion in dem entstehenden Produkt bzw. der Temperaturkoeffizient ein deutlich anderer ist als in der indizierten Ausgangskomponente[1]). Es wird immer vorteilhaft, häufig sogar notwendig sein, auch hier die Änderungen der Oberfläche und die der Diffusionskonstanten getrennt zu beobachten, d. h. das EV nach einem der im vorstehenden geschilderten Verfahren zu analysieren.

Zusammenfassung.

Das EV ist bedingt 1. durch die Oberflächengröße des Präparates und 2. durch die Größe der Diffusionskonstanten bei der Diffusion des Edelgases durch die Substanz. Der Verfasser hofft, mit der vorstehenden Darstellung gezeigt zu haben, wie es in experimentell verschiedenartiger Weise gelingt, die eine oder auch beide dieser

---

[1]) Dies ist z. B. nach eigenen Versuchen beim System $ZnO \mid Fe_2O_3$ nicht der Fall.

Größen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur, der Zeit und der Vorbehandlung zu ermitteln[1]). Die Analyse des gemessenen EV erwies sich dabei nicht nur möglich, sondern auch notwendig, um zu sicheren Aussagen über die Oberflächengröße der Untersuchungsobjekte und über die Edelgasdiffusion im Festkörper zu kommen. Bei der Verfolgung z. B. der Temperaturabhängigkeit der Oberflächengröße, ist es der besondere Vorzug des Verfahrens, daß die Präparatänderungen laufend und während des betreffenden Vorganges selbst verfolgt werden können. Man braucht also nicht erst nachträglich den nach bestimmter Vorbehandlung sich einstellenden Zustand bei Bedingungen, die diesen Zustand unter Umständen wieder beeinflussen, zu untersuchen. — Experimentell recht einfach ist z. B. die Ermittlung der Aktivierungswärme der Edelgasdiffusion bei Benutzung vorerhitzter Präparate (S. 121ff.), oder auch die Bestimmung der Oberflächengröße einer Substanz bei Raumtemperatur (S. 107ff.). Eine vollständige Analyse von EV-Temperaturkurven erfordert dagegen unzweifelhaft einen bedeutend vermehrten experimentellen, vor allem aber rechnerischen Aufwand.

Am einfachsten wird die Auswertung der EV-Messungen natürlich immer dann, wenn der eine oder der andere Parameter des EV vernachlässigbar ist, doch ist die Entscheidung darüber, ob dieser Fall vorliegt, häufig nicht leicht. Eine kritische Prüfung der Voraussetzungen ist in jedem Falle unerläßlich (S. 101ff.).

Neben diesen quantitativen Aussagen (im Sinne der S. 98 gegebenen Einteilung) können im Festkörper sich abspielende Vorgänge an EV-Änderungen indirekt dadurch und soweit beobachtet werden, als sie mit Veränderungen der Oberfläche oder der Fremddiffusion verknüpft sind oder solche im Gefolge haben (S. 98 bis 100). Man hat so die Möglichkeit, Vorgänge, wie Zersetzungen, Wasserabgabe, Dissoziationen, Gitterumwandlungen, Reaktionen usw., zu erkennen und in Verbindung mit anderen Untersuchungsmethoden zu erforschen. Dieser qualitative Anwendungsbereich der Emaniermethode für schnell orientierende Messungen, die auf im Festkörper sich ab-

[1]) Das Verfahren der Oberflächenbestimmung aus dem radioaktiven Rückstoß besitzt dabei den Vorzug, daß man einmal die der wahren Form der Teilchen entsprechende Oberflächengröße erhält, also nicht gezwungen ist, eine idealisierte Kornform vorauszusetzen, und zum zweiten, daß bei porösen Körpern ihre für alle Eigenschaften entscheidend wichtige innere Oberfläche mit erfaßt wird. Darüber wird der abschließende III. Teil dieser Arbeit handeln.

spielende Vorgänge hinweisen, wird immer mit Recht im Vordergrund stehen, da hier die Vorzüge der Methode neben der Einfachheit der Versuchsdurchführung besonders zur Geltung kommen. Einem Einsatz des Verfahrens zu den oben behandelten Untersuchungen über die Oberflächengröße der Präparate oder die Edelgasdiffusion im Festkörper wird immer eine sorgfältige Überlegung vorausgehen müssen darüber, ob die vorliegende physikalische oder chemische Fragestellung mit diesem Hilfsmittel einfacher als auf anderen Wegen zu lösen sein wird. Die Grundlage für eine solche Betrachtung zu liefern, gehörte wesentlich zu dem angestrebten Zweck dieser Arbeit.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Bücherschau.

W. Gerlach und E. Riedl, Die chemische Emissionsspektralanalyse. III. Teil: Tabellen zur qualitativen Analyse. 2. Aufl. Leipzig: J. A. Barth 1942. IX, 154 S. mit 1 Tafel. Geh. 6.— RM.

Die Gerlach-Riedlschen „Tabellen zur qualitativen Analyse", die 1936 erstmalig als III. Band des Werkes „Die chemische Emissionsspektralanalyse" erschienen, liegen jetzt in 2., verbesserter Auflage vor. Durch ihre eingehenden Angaben über die Störbarkeit der Nachweislinien durch Linien anderer Elemente, durch die Hinweise auf Fehlermöglichkeiten durch Nachbarlinien und Banden sowie durch Angabe von Kontrollinien waren diese Tabellen vorzüglich geeignet, auch dem wenig Geübten die Auswertung schwieriger Spektrogramme zu ermöglichen und haben so ganz erheblich dazu beigetragen, daß die qualitative spektrochemische Analyse in den letzten Jahren viele neue Anhänger gefunden hat.

Die bewährte Anordnung des Werkes wurde auch bei der Neuauflage beibehalten; das Buch bringt wieder die Analysentabellen von 57 Elementen, die Nachweislinien von 14 seltenen Erden sowie zwei Übersichtstafeln der Analysenlinien dieser Elemente. Neu aufgenommen wurden die Analysenlinien einer Anzahl Nichtmetalle, deren Nachweis K. Pfeilsticker im Niederspannungsfunken führen konnte. Die einleitenden Abschnitte des Buches geben einen allgemeinen Überblick über die Fehlerquellen der qualitativen spektrochemischen Analyse und erläutern den zweckmäßigen Gebrauch der Tabellen an einigen praktischen Beispielen. Als wertvolles Hilfsmittel, welches die qualitative analytische Arbeit oft wesentlich erleichtert, sollte das Gerlachsche Tabellenwerk in keinem spektrochemischen Laboratorium fehlen. *Wolfgang Schuhknecht.*

W. Kleber, Angewandte Gitterphysik. Behandlung der Eigenschaften kristallisierter Körper vom Standpunkt der Gittertheorie. Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften. Berlin: Walter de Gruyter & Co. 1941. VIII, 175 S. 54 Abb. im Text. Preis 12.— RM.

Das handliche Bändchen befaßt sich mit dem Zusammenhang der physikalischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kristalle und ihrem gitterartigen Aufbau aus Atomen oder Ionen. Der Abschnitt über den Gitteraufbau der kristallisierten Materie bringt die Grundbegriffe der Strukturbeschreibung, die Methoden der Strukturbestimmung und einen Bericht über die einfachsten Strukturtypen und über Strukturen von Silikaten. Der größte Abschnitt ist der Physik der idealen Kristallgitter gewidmet: Im Anschluß an die Bindungsarten, an Gitterenergie und Ionenradien werden die wichtigsten Eigenschaften der Kristalle, wie Gittertyp, Platzwechselvorgänge, Wachstum und andere Grenzflächenvorgänge, mechanische, thermische, elektrische und optische Eigenschaften, behandelt. Der Abschnitt über die Realstruktur der Kristalle enthält eine Darstellung der neuesten Erkenntnisse über die Diffusions- und Leitungsvorgänge. Hier gibt das Bändchen eine zutreffende kurze Einführung in Dinge, die sonst dem Nichtfachmann schwerer zugänglich sind. Aber auch die anderen Teile, wo die Darstellung nur eine kurze,

zuverlässige Auswahl aus dem in Handbüchern Dargestellten geben kann, werden wegen ihrer Verständlichkeit von vielen, besonders von Mineralogen und Chemikern, begrüßt werden. *F. Hund.*

A. Scheibe, Piezoelektrizität des Quarzes. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, Bd. 45. Herausgegeben von R. Ed. Liesegang.) Dresden: Th. Steinkopff 1938. 233 S. mit 175 Abb. Preis brosch. 20.— RM., geb. 21.— RM.

Die Erscheinungen der Piezoelektrizität der Kristalle fanden nach ihrer Entdeckung durch die Gebr. Curie im Jahre 1880 lange Zeit nur ein begrenztes und rein wissenschaftlich begründetes Interesse unter den naturwissenschaftlichen Forschern. Erst im Jahre 1922 zeigte der Amerikaner Cady die Möglichkeit der Anwendung schwingender Quarzkristalle für die Erzeugung von Schwingungen höchster Konstanz und für Frequenzmessungen größter Genauigkeit. Heute ist der piezoelektrisch erregte Quarz ein ungeheuer verbreitetes und unentbehrliches Hilfsmittel nicht nur der physikalischen Forschung und der Hochfrequenztechnik geworden; er hat sich darüber hinaus weite Gebiete der naturwissenschaftlichen Forschung und der Technik erobert.

Nachdem nun die Veröffentlichungen der letzten Jahre über Piezoquarze einen gewissen Abschluß der Forschungen auf diesem Gebiet erkennen lassen, ist es sehr zu begrüßen, daß ein dazu Berufener und selbst an den Forschungen Beteiligter die umfangreiche Aufgabe übernommen hat, die Fülle der Erscheinungen und der darüber erfolgten Veröffentlichungen einer sichtenden und klärenden Zusammenstellung zu unterziehen.

Einen Überblick über den Inhalt des Buches und die Einteilung des Stoffes mag der folgende Auszug aus dem Inhaltsverzeichnis geben:

A. Statische Piezoelektrizität des Quarzes. 1. Die piezoelektrischen Effekte. 2. Nachweis der Piezoelektrizität. 3. Piezoelektrische Kristalle. 4. Beziehungen zwischen elastischen und piezoelektrischen Größen der piezoelektrischen Kristalle.

B. Der Quarzkristall als Resonator. 5. Das Resonanzphänomen. 6. Quarzstäbe als piezoelektrische Resonatoren (Dehnungs-, Biegungs- und Drillungsschwingungen). 7. Ringschwingungen. 8. Dehnungsschwingungen bei Quarzplatten. 9. Halterung und Ausführungsformen von Quarzresonatoren und Steuerquarzen. 10. Thermostaten für Quarzresonatoren und Steuerquarze. 11. Induktivität, Kapazität und Widerstand des schwingenden Quarzresonators. 12. Optische Methoden zur Untersuchung schwingender Kristalle.

C. Quarzgesteuerte Röhrensender. 13. Frequenzstabilisierung mittels Steuerquarz. 14. Der Steuerquarz in Selbsterregungsschaltungen.

D. Verschiedenes. 15. Piezoelektrische Quarzkörper als Ultraschall-Sender- und -Empfänger. 16. Einige besondere Verwendungszwecke schwingenden Quarzes. 17. Röntgen-Laue-Diagramm bei schwingenden Quarzplatten und Quarzstäben.

Die überall klare und übersichtliche Darstellungsweise, ergänzt durch eine große Zahl guter Abbildungen, macht dieses Buch für jeden, der sich in Forschung und Technik mit Piezoelektrizität zu beschäftigen hat, zu einem unentbehrlichen Ratgeber. Besonders hervorgehoben sei noch, daß das Schrifttumsverzeichnis mit seinen 311 angeführten Arbeiten das tiefere Eindringen in die Erscheinungswelt der Piezoelektrizität außerordentlich erleichtert. *E. Kietz.*

W. Seith und K. Ruthardt, Chemische Spektralanalyse. 2. Aufl. Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis. Bd. 1. Berlin: Springer 1941. X, 125 S. Mit 68 Abb. und 1 Tafel. Brosch. 7.50 RM.

Die als 1. Band der „Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis" erschienene „Chemische Spektralanalyse" von W. Seith und K. Ruthardt liegt nun bereits in 2., erweiterter und verbesserter Auflage vor. Die Neuauflage entspricht in Aufbau und Gliederung zwar völlig der 1. Auflage, unterscheidet sich von ihr aber durch weitgehende Berücksichtigung neuer Arbeitsmethoden, Vertiefung der theoretischen Grundlagen und Vermehrung der Zahl der Abbildungen recht vorteilhaft.

Das Laboratoriumsbuch ist wieder in vier Abschnitte gegliedert. Auf die Besprechung der allgemeinen Grundlagen wie Lichtanregung, Wirkungsweise der Spektralapparate, der wichtigen Fragen der Dispersion sowie der Entstehung der Spektren, die in der Neuauflage mit Recht besonders eingehend behandelt werden, folgt das der qualitativen Analyse gewidmete Kapitel, in welchem vorwiegend die Technik von Aufnahme und Auswertung vermittelt wird. Von den quantitativen Methoden (Abschnitt III) werden neben dem klassischen Gerlachschen „Verfahren der homologen Linienpaare" und der halbquantitativen „Übersichtsanalyse" die Photometrie der Spektren, das Scheibesche Dreilinienverfahren und die Analyse durch Schwärzungsvergleich an gutgewählten Aufgaben erläutert. Den Abschluß dieses Abschnitts bilden Anweisungen zur Herstellung von Testlegierungen.

Im letzten Abschnitt bringen die Verfasser verschiedene Spezialverfahren, von denen nur die Erhitzungsanalyse, die Lösungsanalyse nach Scheibe und Rivas sowie die flammenphotometrische Kaliumbestimmung nach Schuhknecht-Waibel erwähnt seien.

Das Buch, das entsprechend seiner Aufgabe als Laboratoriumsbuch die Arbeitstechnik stark betont, hat durch die Vertiefung der allgemeinen Grundlagen und die weitgehende Berücksichtigung neuer Verfahren und Geräte sehr gewonnen. Seine Ausstattung wie auch die Auswahl und Wiedergabe von Abbildungen und Tafeln ist wiederum ausgezeichnet. Das kleine Werk wird nicht nur im Hochschulunterricht, sondern auch im Industrielaboratorium als erste Einführung wertvolle Dienste leisten.

Wolfgang Schuhknecht.

Tödt, Messung und Verhütung der Metallkorrosion. (Arbeitsmethoden der modernen Naturwissenschaften.) Berlin: W. de Gruyter & Co. 1941. Preis 9.— RM.

Mit seinem Buch „Messung und Verhütung der Metallkorrosion" gibt der auf dem Korrosionsgebiet bekannte Verfasser eine kurzgefaßte, einführende Darstellung, die es auch dem Fernerstehenden ermöglicht, die Fragestellungen und Ergebnisse der Korrosionsforschung kennenzulernen, ohne die umfangreichen Handbücher oder zahlreichen Einzelveröffentlichungen des Schrifttums durcharbeiten zu müssen.

Der erste Teil des Buches behandelt die Verfahren der Korrosionsprüfung und die — sich mit der Prüfung oft überschneidenden — Verfahren der Auswertung. Beide werden an Hand von Beispielen erläutert, deren Auswahl, wie der Verfasser selbst im Vorwort betont, nicht ohne eine gewisse Willkür möglich ist. Vielleicht ist auf die Beispiele überhaupt etwas zuviel Wert gelegt worden. Statt dessen wünschte man manchmal, z. B. in dem Abschnitt über Potentialmessungen, mehr

über das Meßverfahren selbst zu finden. Des ungeachtet ist festzustellen, daß die Verfahren der Prüfung und Auswertung weitgehend vollständig zusammengestellt wurden. Der zweite Teil des Buches gibt über die Möglichkeiten zur Verhütung der Metallkorrosion einen guten Überblick. Wenig geglückt sind nur alle jene Stellen, welche sich mit der Korrosion bei gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung befassen. So ist, um einige Beispiele zu nennen, in dem Abschnitt über Messung der interkristallinen Korrosion (das Wort „Spannungskorrosion" wird nicht benutzt) lediglich die Laugensprödigkeit des Eisens behandelt. In den Ausführungen über Korrosionsermüdung auf S. 59 und 105 ist das wesentliche Merkmal der wechselnden mechanischen Beanspruchung überhaupt nicht erwähnt. Da indessen die Wirkung mechanischer Spannungen in den meisten Korrosionsfällen ohne Einfluß ist, wird der Wert des Werkes durch diese ein Sondergebiet betreffenden Mängel nicht wesentlich beeinträchtigt, so daß das Buch für seine Aufgabe, eine Einführung in das Korrosionsgebiet zu geben, als durchaus geeignet bezeichnet werden kann. *G. Wassermann.*

Neue Bücher.

BERNHAUER, K., Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik. 2. Aufl. Wien: Springer-Verlag. 1942. X, 170 S. Preis 4.80 RM.

EUCKEN, A., Grundriß der physikalischen Chemie. 5. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1942. XXIV, 715 S. mit 189 Abb. Preis 27.— RM., Lw. 29.— RM.

Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Bd. II. Herausgegeben von W. RÖHRS, H. STAUDINGER und R. VIEWEG. München: J. F. Lehmann. 1942. XV, 412 S. mit 168 Abb. und 53 Zahlentafeln. Preis 28.60 RM., geb. 30.— RM.

NIGGLI, P., Lehrbuch der Mineralogie und Kristallographie. 3. vollständig umgearbeitete Aufl. Teil 1. Berlin: Borntraeger. 1942. XII, 688 S. mit 516 Abb. Preis 24.— RM.

Physis. Beiträge zur naturwissenschaftlichen Synthese. Herausgegeben von P. JORDAN, A. MEYER-ABICH, H. PETERSEN. Stuttgart: Hippokrates-Verlag. Heft 1. 1942. 111 Seiten. Preis 5.25 RM.

TROENSEGAARD, N., Über die Struktur des Proteinmoleküls. Eine chemische Untersuchung. Kopenhagen: Munksgaard. 1942. 102 S. Preis 13.— dän. Kr.

WAGNER, G., Gasanalytisches Praktikum. Wien: Deuticke. 1942. VII, 119 S. mit 59 Abb. Preis 5.— RM.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.